



1754

PATENT  
3273-0153P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: ISHII, Yasutaka et al. Conf.: 1456  
Appl. No.: 10/092,554 Group: Unassigned  
Filed: March 8, 2002 Examiner: Unassigned  
For: CATALYST COMPRISING A CYCLIC IMIDE  
COMPOUND AND PROCESS FOR PRODUCING  
ORGANIC COMPOUNDS USING THE CATALYST

RECEIVED  
LETTER  
APR 25 2002  
TC 1700

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

April 23, 2002

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicants hereby claim the right of priority based on the following application(s):

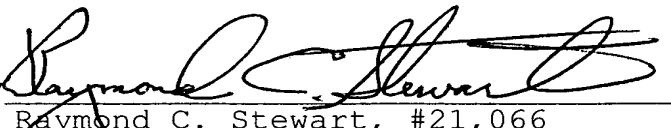
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2001-067633	March 9, 2001

A certified copy of the above-noted application is attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Raymond C. Stewart, #21,066

RCS:bmp  
3273-0153P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 3月 9日

出願番号

Application Number:

特願 2001-067633

[ ST.10/C ]:

[JP 2001-067633]

出 願 人

**Applicant(s):**

ダイセル化学工業株式会社

RECEIVED  
APR 25 2002  
TC 1700

2002年 3月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2002-3011986

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P01DC013  
 【提出日】 平成13年 3月 9日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C07B 33/00

C07B 41/00

C07B 43/00

C07B 45/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市別所本町 1 9 - 2 1

【氏名】 石井 康敬

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市嵐山町 2 2 - 4

【氏名】 中野 達也

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市勝原区朝日谷 1 6 7 - 1 4

【氏名】 長野 慎哉

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 5 0 0 - 3 3 3

【氏名】 奥山 直人

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代表者】 小川 大介

【代理人】

【識別番号】 100101362

【弁理士】

【氏名又は名称】 後藤 幸久

【電話番号】 06-6242-0320

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053718

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800456

【プルーフの要否】 要

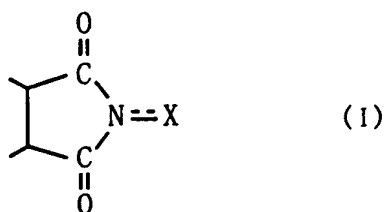
【書類名】 明細書

【発明の名称】 環状イミド系化合物で構成された触媒、及びこの触媒を用いた有機化合物の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (I)

【化 1】

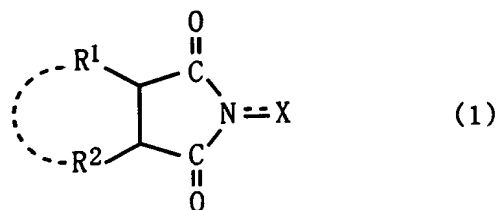


(式中、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す)

で表されるN-置換環状イミド骨格を有するとともに、Fedorsの方法による溶解度パラメーターが26 [(MPa)<sup>1/2</sup>]以下である環状イミド系化合物で構成された触媒。

【請求項 2】 イミド系化合物が、下記式 (1)

【化 2】

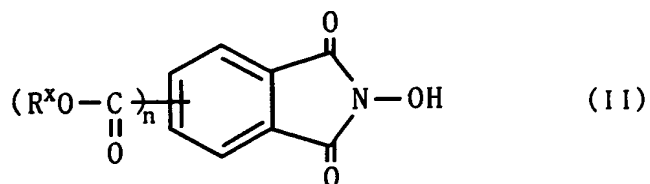


(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。前記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、又はR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式 (1) 中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

で表される化合物である請求項 1 記載の触媒。

【請求項 3】 下記式 (II)

【化 3】



(式中、 $R^X$ は炭素数 5 以上の炭化水素基を示し、 $n$ は 1～4 の整数を示す。 $n$ が 2 以上の場合、各  $-C(=O)-OR^X$ は同一であってもよく異なってもよい)

で表される環状イミド系化合物で構成された触媒。

【請求項 4】 環状イミド系化合物と金属化合物との組み合わせからなる請求項 1～3 の何れかの項に記載の触媒。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れかの項に記載の触媒の存在下、(A) ラジカルを生成可能な化合物と、(B) ラジカル捕捉性化合物とを反応させて、前記化合物 (A) と化合物 (B) との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体を生成させることを特徴とする有機化合物の製造法。

【請求項 6】 ラジカルを生成可能な化合物 (A) が、(A1) ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有するヘテロ原子含有化合物、(A2) 炭素-ヘテロ原子二重結合を有する化合物、(A3) メチン炭素原子を有する化合物、(A4) 不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物、(A5) 非芳香族性環状炭化水素、(A6) 共役化合物、(A7) アミン類、(A8) 芳香族化合物、(A9) 直鎖状アルカン、及び (A10) オレフィン類から選択された化合物である請求項 5 記載の有機化合物の製造法。

【請求項 7】 ラジカル捕捉性化合物 (B) が、(B1) 不飽和化合物、(B2) メチン炭素原子を有する化合物、(B3) ヘテロ原子含有化合物、及び (B4) 酸素原子含有反応剤から選択された化合物である請求項 5 記載の有機化合物の製造法。

【請求項 8】 酸素原子含有反応剤 (B4) が、酸素、一酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物、硝酸若しくは亜硝酸又はこれらの塩から選択された少なくとも 1 種である請求項 7 記載の有機化合物の製造法。

【請求項 9】 ラジカルを生成可能な化合物 (A) とラジカル捕捉性化合物 (B) との反応が酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、カップリング反応又はこれらの組み合わせである請求項 5 記載の有機化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化、ニトロ化、カルボキシル化、炭素-炭素結合形成反応などの反応に有用な触媒、及び該触媒を用いた有機化合物の製造法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

酸化反応は、有機化学工業における最も基本的な反応の一つであるため、種々の酸化法が開発されている。資源及び環境上の観点から、好ましい酸化方法は、分子状酸素又は空気を酸化剤として直接利用する触媒的な酸化法である。しかし、触媒的な酸化法では、通常、酸素を活性化するために高温や高圧を必要としたり、温和な条件で反応させるためにはアルデヒドなどの還元剤の共存下で反応させる必要がある。そのため、触媒的酸化法を用いて、温和な条件下で、アルコール類やカルボン酸を簡易に且つ効率よく製造することは困難であった。

【 0 0 0 3 】

一方、メタンやエタンなどの低級炭化水素のニトロ化は硝酸や二酸化窒素を用いて 250~300℃の高温で行われている。しかし、炭素数の多い炭化水素のニトロ化を上記条件下で行うと、基質が分解して目的のニトロ化合物を収率よく得ることができない。また、炭化水素類のニトロ化として混酸（硝酸と硫酸の混合物）を用いる方法が広く利用されている。しかし、この方法では、高濃度の強酸を大量に使用する必要がある。

【 0 0 0 4 】

また、炭化水素類に温和な条件で直接カルボキシル基を導入する方法はほとんど知られていない。

## 【 0 0 0 5 】

有機硫黄酸及びその塩の製造法として種々の方法が知られている。例えば、スルホン酸の製造法として、チオールやジスルフィドを酸化剤により酸化する方法、芳香族炭化水素と無水  $\text{SO}_3$ -ピリジンやクロロ硫酸とを反応させるフリーデルクラフト反応を利用する方法、不飽和化合物へのラジカル付加反応により合成する方法などが利用されている。しかし、これらの方法は、反応条件が厳しかったり、多量の副生物が併産されるなどの問題点を有する。また、従来、非芳香族性の炭化水素類を直接且つ効率的にスルホン化する方法は知られていない。

## 【 0 0 0 6 】

炭素-炭素二重結合などを有する不飽和化合物やヘテロ原子含有化合物に種々の化合物を付加させて有用な有機化合物を得る方法が知られている。例えば、塩基の存在下、マロン酸ジエステルなどの活性メチレン化合物とアクリロニトリルなどの電子吸引基を有するオレフィンとを反応させると、求核的な付加反応により炭素-炭素結合が形成されて付加生成物が得られる（マイケル付加反応）。また、酸又は塩基の存在下で2種のカルボニル化合物を処理すると、一方のカルボニル化合物が他方のカルボニル化合物に求核的に付加して、炭素-炭素結合が形成され、アルドール縮合物が得られる。

## 【 0 0 0 7 】

しかし、これらの方法は、通常、酸又は塩基の存在下で反応が実施されるため、酸や塩基に弱い置換基を有する化合物に対しては適用できない。また、不飽和化合物の不飽和結合を形成する炭素原子や橋かけ環式化合物などのメチン炭素原子などに、直接ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシル基、第3級炭素原子などを結合させることは困難である。

## 【 0 0 0 8 】

また、ラジカル機構による炭素-炭素二重結合への付加反応や炭素-炭素結合を形成するカップリング反応も知られている。しかし、温和な条件下で、例えば分子状酸素により効率よく付加又は置換反応生成物又はその誘導体を得る方法は



ほとんどない。

【0009】

ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体の製造法として、いくつかの方法が知られている。例えば、ヨーロッパ特許公開公報第2103686号には、グリオキシル酸とイソブチレンとを反応させてパントラクトン合成する方法が開示されている。特開昭61-282373号公報には、グリオキシル酸水化物と $\gamma$ -ブチルアルコールとを反応させて同じくパントラクトンを製造する方法が開示されている。テトラヘドロン (Tetrahedron)、933 (1979) には、4-ヒドロキシ-2-メチル-5, 5, 5-トリクロロ-1-ペンテンを加水分解して2-ヒドロキシ-4-メチル-4-ペンテン酸とし、次いでこれを塩酸存在下で環化することによりパントラクトン合成する方法が報告されている。さらに、日本化学会春期年会講演予講集II、第1015頁 (1998年) には、 $\alpha$ -アセトキシ- $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルと2-プロパノールの混合液に光照射すると、対応する $\alpha$ -アセトキシ- $\gamma$ ,  $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体が生成することが報告されている。しかし、上記の各方法は、一般に原料の入手が容易でなかったり、反応に特殊な条件を必要とする。

【0010】

特開平8-38909号公報及び特開平9-327626号公報には、分子状酸素により有機基質を酸化するための触媒として、特定の構造を有するイミド化合物、又は前記イミド化合物と遷移金属化合物などにて構成された酸化触媒が提案されている。特開平11-239730号公報には、前記イミド化合物の存在下、基質と、(i)窒素酸化物及び(ii)一酸化炭素と酸素との混合物から選択された少なくとも1種の反応剤とを接触させて、基質に、ニトロ基及びカルボキシル基から選択された少なくとも1種の官能基を導入する方法が開示されている。また、WO00/35835には、特定のイミド化合物と該イミド化合物に対するラジカル発生剤の存在下で2つの化合物を反応させ、ラジカル機構により付加若しくは置換反応生成物又はそれらの酸化生成物を製造する方法が開示されている。これらのイミド化合物を触媒として用いる方法によれば、比較的温和な条件下で、基質にヒドロキシル基や、ニトロ基、カルボキシル基などの酸素原子含

有基を導入したり、炭素－炭素結合を形成することが可能である。しかし、この方法においても、無溶媒下での反応や非極性溶媒中での反応では、触媒の該反応系での溶解性が低いことなどから、反応速度や目的化合物の収率等の点で必ずしも充分満足できるものではなかった。

## 【 0 0 1 1 】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、無溶媒下や非極性溶媒中の反応であっても、温和な条件下、付加又は置換反応等により有機化合物を高い収率で製造できる触媒と、それを用いた有機化合物の製造法を提供することにある。

本発明の他の目的は、無溶媒下又は非極性溶媒中であっても、基質に酸素原子含有基を円滑に導入できる触媒と、それを用いた有機化合物の製造法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、安定性に優れ、触媒活性を長時間維持できる触媒を提供することにある。

本発明の他の目的は、少量で高い触媒活性を示すラジカル反応触媒を提供することにある。

## 【 0 0 1 2 】

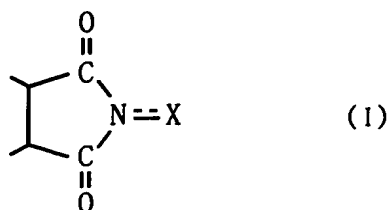
## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の環状イミド系化合物の存在下で、ラジカルを生成可能な化合物とラジカル捕捉性化合物とを反応させると、無溶媒下や非極性溶媒中の反応であっても、高い収率で対応する付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体が見出され、本発明を完成した。

## 【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明は、下記式（I）

## 【化 4】



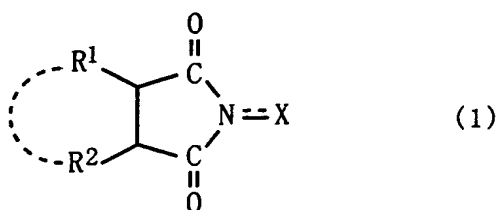
(式中、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す)

で表されるN-置換環状イミド骨格を有するとともに、Fedorsの方法による溶解度パラメーターが26 [(MPa)<sup>1/2</sup>]以下である環状イミド系化合物で構成された触媒を提供する。

## 【0014】

前記イミド系化合物には、下記式(1)

## 【化 5】



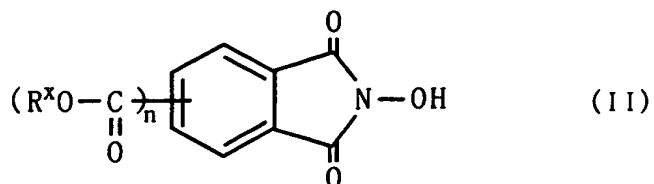
(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。前記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、又はR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

で表される化合物が含まれる。

## 【0015】

本発明は、また、下記式(II)

【化 6】



(式中、 $R^x$ は炭素数5以上の炭化水素基を示し、 $n$ は1～4の整数を示す。 $n$ が2以上の場合、各 $-C(=O)-OR^x$ は同一であってもよく異なってもよい)

で表される環状イミド系化合物で構成された触媒を提供する。

【0016】

前記各触媒は環状イミド系化合物と金属化合物との組み合わせで構成してもよい。

【0017】

本発明は、さらに、上記の各触媒の存在下、(A) ラジカルを生成可能な化合物と、(B) ラジカル捕捉性化合物とを反応させて、前記化合物(A)と化合物(B)との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体を生成させることを特徴とする有機化合物の製造法を提供する。

【0018】

ラジカルを生成可能な化合物(A)として、(A1) ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有するヘテロ原子含有化合物、(A2) 炭素-ヘテロ原子二重結合を有する化合物、(A3) メチン炭素原子を有する化合物、(A4) 不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物、(A5) 非芳香族性環状炭化水素、(A6) 共役化合物、(A7) アミン類、(A8) 芳香族化合物、(A9) 直鎖状アルカン、及び(A10) オレフィン類から選択された化合物を使用できる。

【0019】

また、ラジカル捕捉性化合物(B)として、(B1) 不飽和化合物、(B2) メチン炭素原子を有する化合物、(B3) ヘテロ原子含有化合物、及び(B4) 酸素原子含有反応剤から選択された化合物を使用できる。前記酸素原子含有反応剤(B4)には、酸素、一酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物、硝酸若しくは亜硝酸又はこ

これらの塩などが含まれる。

【 0 0 2 0 】

ラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）との反応として、酸化反応、カルボキシ化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、カップリング反応又はこれらの組み合わせが例示できる。

【 0 0 2 1 】

なお、本明細書では、「付加若しくは置換」反応を、酸化やスルホン化等を含めた広い意味に用いる。

【 0 0 2 2 】

【発明の実施の形態】

〔環状イミド系化合物〕

本発明の触媒は、前記式（I）で表されるN-置換環状イミド骨格を有するとともに、Fedorsの方法による溶解度パラメーターが $26 [(\text{MPa})^{1/2}]$ 以下（例えば、 $15 \sim 26 [(\text{MPa})^{1/2}]$ 程度）である環状イミド系化合物で構成されている。この環状イミド系化合物は、分子中に、式（I）で表されるN-置換環状イミド骨格を複数個有していてもよい。

【 0 0 2 3 】

前記環状イミド系化合物の代表的な例として、前記式（1）で表されるイミド化合物が挙げられる。このイミド化合物において、置換基 $R^1$ 及び $R^2$ のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素原子が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル基などの炭素数 $1 \sim 30$ 程度（特に、炭素数 $1 \sim 20$ 程度）の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。

【 0 0 2 4 】

アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、t-ブトキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ

、オクタデシルオキシ基などの炭素数 1 ～ 3 0 程度（特に、炭素数 1 ～ 2 0 程度）のアルコキシ基が含まれる。

## 【 0 0 2 5 】

置換オキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、デシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基（特に、 $C_{1-30}$ アルコキシカルボニル基）；シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル基などのシクロアルキルオキシカルボニル基（特に、3 ～ 2 0 員シクロアルキルオキシカルボニル基）；フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基（特に、 $C_{6-20}$ アリールオキシカルボニル基）；ベンジルオキシカルボニル基などのアラルキルオキシカルボニル基（特に、 $C_{7-21}$ アラルキルオキシカルボニル基）などが挙げられる。

## 【 0 0 2 6 】

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイル、ラウロイル、ミリストイル、パルミトイル、ステアロイル基などの $C_{1-30}$ 脂肪族アシル基（特に、 $C_{1-20}$ 脂肪族アシル基）等の脂肪族飽和又は不飽和アシル基；アセトアセチル基；シクロペンタンカルボニル、シクロヘキサンカルボニル基などのシクロアルカンカルボニル基等の脂環式アシル基；ベンゾイル、ナフトイル基などの芳香族アシル基などが例示できる。

## 【 0 0 2 7 】

アシルオキシ基としては、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、イソブチリルオキシ、バレリルオキシ、ピバロイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ヘプタノイルオキシ、オクタノイルオキシ、ノナノイルオキシ、デカノイルオキシ、ラウロイルオキシ、ミリストイルオキシ、パルミトイルオキシ、ステアロイルオキシ基などの $C_{1-30}$ 脂肪族アシルオキシ

基（特に、 $C_{1-20}$ 脂肪族アシルオキシ基）等の脂肪族飽和又は不飽和アシルオキシ基；アセトアセチルオキシ基；シクロペンタンカルボニルオキシ、シクロヘキサンカルボニルオキシ基などのシクロアルカンカルボニルオキシ基等の脂環式アシルオキシ基；ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ基などの芳香族アシルオキシ基などが例示できる。

## 【 0 0 2 8 】

前記置換基 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なってもよい。また、前記式（1）において、 $R^1$ 及び $R^2$ は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環（シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など）、非芳香族性橋かけ環（5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など）、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環（縮合環を含む）が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

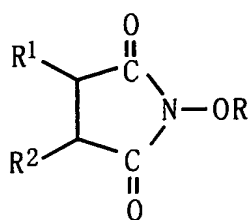
## 【 0 0 2 9 】

前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、又は $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式（1）中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい。例えば、 $R^1$ 又は $R^2$ が炭素数2以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。また、 $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して二重結合を形成する場合、該二重結合を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、 $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成する場合、該環を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。

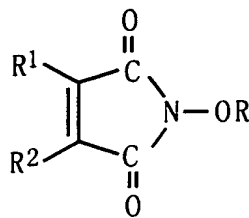
## 【 0 0 3 0 】

好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。

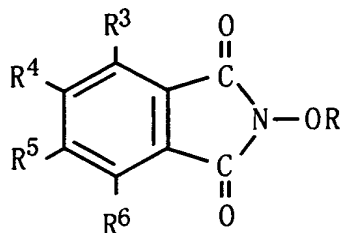
## 【化 7】



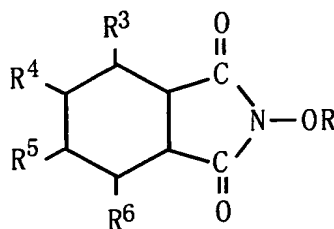
(1a)



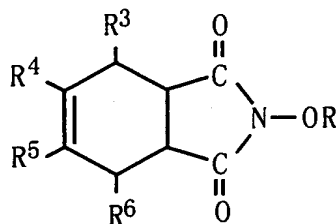
(1b)



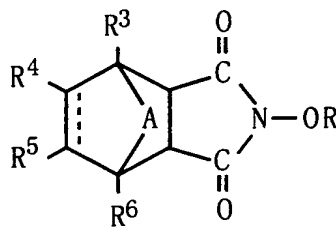
(1c)



(1d)



(1e)



(1f)

(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^3 \sim R^6$ は、隣接する基同士が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の環を形成していてもよい。式(1f)中、Aはメチレン基又は酸素原子を示す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、Rは前記に同じ。式(1c)のベンゼン環には、式(1c)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

## 【 0 0 3 1 】

置換基 $R^3 \sim R^6$ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基が含まれ、ハロアルキル基には、トリフルオロメチル基などの炭素数1～30程度(特に、炭素数1～20程度)のハロアルキル基、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、置換オキシカルボニル基には、前記と同様の置換オキシカルボニル基(アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基など)が含



まれる。また、アシル基としては前記と同様のアシル基（脂肪族飽和又は不飽和アシル基、アセトアセチル基、脂環式アシル基、芳香族アシル基等）などが例示され、アシルオキシ基としては前記と同様のアシルオキシ基（脂肪族飽和又は不飽和アシルオキシ基、アセトアセチルオキシ基、脂環式アシルオキシ基、芳香族アシルオキシ基等）などが例示される。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基  $R^3 \sim R^6$  は、通常、水素原子、アルキル基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子であることが多い。 $R^3 \sim R^6$  が互いに結合して形成する環としては、前記  $R^1$  及び  $R^2$  が互いに結合して形成する環と同様であり、特に芳香族性又は非芳香族性の 5 ～ 12 員環が好ましい。

## 【0032】

前記 Fedors の方法による溶解度パラメーター [SP 値；エステル結合を構成する酸素原子 (—O—) のパラメーター 蒸発エネルギー：3350 J/mol、モル体積：3.8 cm<sup>3</sup>/mol] は、文献記載の方法 [R.F.Fedors, Polym. Eng. Sci., 14(2), 147(1974); E.A.Grulke, Polymer Handbook, VII/675; 原崎勇次、塗装技術、3、129(1987)参照] により求めることができる。前記本発明の触媒は、該 SP 値が 26 [(MPa)<sup>1/2</sup>] 以下であるため、反応を無溶媒下や低極性溶媒中で行っても、触媒の溶解性が高い。このため、触媒が有効に作用し、反応が速やかに進行して、目的化合物を効率よく得ることができる。前記 SP 値は好ましくは 25.5 [(MPa)<sup>1/2</sup>] 以下（例えば、15 ～ 25.5 [(MPa)<sup>1/2</sup>] 程度）である。

## 【0033】

本発明には、前記式 (II) で表される環状イミド系化合物で構成された触媒も含まれる。前記式 (II) 中、 $R^x$  における炭素数 5 以上の炭化水素基としては、例えば、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル基などのアルキル基 (C<sub>5-20</sub> アルキル基など)；シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロオクチル、シクロデシル、シクロドデシル基などのシクロアルキル基 (5 ～ 20 員シクロアルキル基など)；フェニル、

トリル、ナフチル基などのアリール基 ( $C_{6-20}$ アリール基など) ; ベンジル、2-フェニルエチル基などのアラルキル基 ( $C_{7-21}$ アラルキル基など) などが挙げられる。好ましい  $R^X$  には、 $C_{6-20}$ アルキル基 (特に、 $C_{8-16}$ アルキル基)、5又は6員シクロアルキル基、 $C_{6-10}$ アリール基が含まれる。

【 0 0 3 4 】

式 (II) 中、 $n$  は 1 ~ 4 の整数を示し、 $n$  が 2 以上の場合、各  $-C(=O)-OR^X$  は同一であってもよく異なってもよい。 $n$  は好ましくは 1 又は 2 である。

【 0 0 3 5 】

本発明の触媒を構成する好ましい環状イミド系化合物の代表的な例として、例えば、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (ペンタノイルオキシ) -N-ヒドロキシコハク酸イミド (SP 値: 25.3)、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (ヘキサノイルオキシ) -N-ヒドロキシコハク酸イミド (SP 値: 24.5)、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (オクタノイルオキシ) -N-ヒドロキシコハク酸イミド (SP 値: 23.4)、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (デカノイルオキシ) -N-ヒドロキシコハク酸イミド (SP 値: 22.6)、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (ラウロイルオキシ) -N-ヒドロキシコハク酸イミド (SP 値: 22.0)、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (ミリストイルオキシ) -N-ヒドロキシコハク酸イミド、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (パルミトイルオキシ) -N-ヒドロキシコハク酸イミド、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (ステアロイルオキシ) -N-ヒドロキシコハク酸イミド、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (シクロペンタンカルボニルオキシ) -N-ヒドロキシコハク酸イミド、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (シクロヘキサンカルボニルオキシ) -N-ヒドロキシコハク酸イミド、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (ベンゾイルオキシ) -N-ヒドロキシコハク酸イミドなどの式 (1) における  $R^1$  及び  $R^2$  がアシルオキシ基 (好ましくは、 $C_{5-30}$ 脂肪族アシルオキシ基、脂環式アシルオキシ基又は芳香族アシルオキシ基、さらに好ましくは、 $C_{6-20}$ 脂肪族アシルオキシ基、シクロヘキサンカルボニル基又はベンゾイルオキシ基) である化合物; N-ヒドロキシ-4-ペンチルオキシカルボニルフタル酸イミド (SP 値: 28.2)、N-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシカルボニルフタル酸イミド (SP 値: 27.5)、N-ヒドロキシ-4-オクチルオキシカルボニルフタル酸イミド (SP 値: 26.4)、N-ヒドロキシ-4-デシルオキシカル

ルボニルフタル酸イミド (SP 値: 25.4)、N-ヒドロキシ-4-ドデシル  
 オキシカルボニルフタル酸イミド (SP 値: 24.7)、N-ヒドロキシ-4-  
 テトラデシルオキシカルボニルフタル酸イミド、N-ヒドロキシ-4-ヘキサデ  
 シルオキシカルボニルフタル酸イミド、N-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキ  
 シカルボニルフタル酸イミド、N-ヒドロキシ-4-シクロペンチルオキシカル  
 ボニルフタル酸イミド、N-ヒドロキシ-4-シクロヘキシルオキシカルボニル  
 フタル酸イミド、N-ヒドロキシ-4-フェノキシカルボニルフタル酸イミド、  
 N-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシカルボニルフタル酸イミドなどの式 (1c)  
 における  $R^4$  が置換オキシカルボニル基 (好ましくは、 $C_{5-30}$  アルコキシ-カル  
 ボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基  
 、さらに好ましくは、 $C_{6-20}$  アルコキシ-カルボニル基、シクロヘキシルオキシ  
 カルボニル基又はフェノキシカルボニル基) である化合物 ( $R^3 = R^5 = R^6 = H$   
 ) ; N-ヒドロキシ-4, 5-ビス (ペンチルオキシカルボニル) フタル酸イミ  
 ド (SP 値: 26.3)、N-ヒドロキシ-4, 5-ビス (ヘキシルオキシカル  
 ボニル) フタル酸イミド (SP 値: 25.5)、N-ヒドロキシ-4, 5-ビス  
 (オクチルオキシカルボニル) フタル酸イミド (SP 値: 24.3)、N-ヒド  
 ロキシ-4, 5-ビス (デシルオキシカルボニル) フタル酸イミド (SP 値: 2  
 3.5)、N-ヒドロキシ-4, 5-ビス (ドデシルオキシカルボニル) フタル  
 酸イミド (SP 値: 22.8)、N-ヒドロキシ-4, 5-ビス (テトラデシル  
 オキシカルボニル) フタル酸イミド、N-ヒドロキシ-4, 5-ビス (ヘキサデ  
 シルオキシカルボニル) フタル酸イミド、N-ヒドロキシ-4, 5-ビス (オク  
 タデシルオキシカルボニル) フタル酸イミド、N-ヒドロキシ-4, 5-ビス (シ  
 クロペンチルオキシカルボニル) フタル酸イミド、N-ヒドロキシ-4, 5-  
 ビス (シクロヘキシルオキシカルボニル) フタル酸イミド、N-ヒドロキシ-4  
 , 5-ビス (フェノキシカルボニル) フタル酸イミド、N-ヒドロキシ-4, 5-  
 ビス (ベンジルオキシカルボニル) フタル酸イミドなどの式 (1c) における  $R^4$   
 及び  $R^5$  が置換オキシカルボニル基 (好ましくは、 $C_{5-30}$  アルコキシ-カルボ  
 ニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基、さ  
 らに好ましくは、 $C_{6-20}$  アルコキシ-カルボニル基、シクロヘキシルオキシカル

ボニル基又はフェノキシカルボニル基)である化合物 ( $R^3 = R^6 = H$ )である化合物などが挙げられる。なお、括弧内のSP値の単位は  $[(MPa)^{1/2}]$  である。

## 【0036】

前記環状イミド系化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミンとを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により得ることができる。環状イミド系化合物は、反応において、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。環状イミド系化合物は反応系内で生成させてもよい。

## 【0037】

前記環状イミド系化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、反応成分(基質)1モルに対して0.0000001~1モル、好ましくは0.00001~0.5モル、さらに好ましくは0.0001~0.4モル程度であり、0.001~0.35モル程度である場合が多い。

## 【0038】

## [助触媒]

本発明では、前記イミド系化合物とともに助触媒を用いることもできる。助触媒として金属化合物が挙げられる。前記触媒と金属化合物とを併用することにより反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

## 【0039】

金属化合物を構成する金属元素としては、特に限定されないが、周期表2~15族の金属元素を用いる場合が多い。なお、本明細書では、ホウ素Bも金属元素に含まれるものとする。例えば、前記金属元素として、周期表2族元素(Mg、Ca、Sr、Baなど)、3族元素(Sc、ランタノイド元素、アクチノイド元素など)、4族元素(Ti、Zr、Hfなど)、5族元素(Vなど)、6族元素(Cr、Mo、Wなど)、7族元素(Mnなど)、8族元素(Fe、Ruなど)、9族元素(Co、Rhなど)、10族元素(Ni、Pd、Ptなど)、11族元素(Cuなど)、12族元素(Znなど)、13族元素(B、Al、Inなど)、14族元素(Sn、Pbなど)、15族元素(Sb、Biなど)などが挙げ

られる。好ましい金属元素には、遷移金属元素（周期表 3 ～ 1 2 族元素）が含まれる。なかでも、周期表 5 ～ 1 1 族元素、特に 5 族～9 族元素が好ましく、とりわけ V、Mo、Mn、Co などが好ましい。金属元素の原子価は特に制限されず、例えば 0 ～ 6 価程度である。

## 【 0 0 4 0 】

金属化合物としては、前記金属元素の単体、水酸化物、酸化物（複合酸化物を含む）、ハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物）、オキソ酸塩（例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩など）、イソポリ酸の塩、ヘテロポリ酸の塩などの無機化合物；有機酸塩（例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩など）、錯体などの有機化合物が挙げられる。前記錯体を構成する配位子としては、OH（ヒドロキソ）、アルコキシ（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど）、アシル（アセチル、プロピオニルなど）、アルコキシカルボニル（メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど）、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子（塩素、臭素など）、CO、CN、酸素原子、H<sub>2</sub>O（アコ）、ホスフィン（トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど）のリン化合物、NH<sub>3</sub>（アンミン）、NO、NO<sub>2</sub>（ニトロ）、NO<sub>3</sub>（ニトラト）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。

## 【 0 0 4 1 】

金属化合物の具体例としては、例えば、コバルト化合物を例にとると、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどの無機化合物；酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸塩；コバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の 2 価又は 3 価のコバルト化合物などが挙げられる。また、バナジウム化合物の例としては、水酸化バナジウム、酸化バナジウム、塩化バナジウム、塩化バナジル、硫酸バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸ナトリウムなどの無機化合物；バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどの錯体等の 2 ～ 5 価のバナジウム化合物などが挙げられる。他の金属元素の化合物として

は、前記コバルト又はバナジウム化合物に対応する化合物などが例示される。金属化合物は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。特に、コバルト化合物とマンガン化合物とを組み合わせると反応速度が著しく向上することが多い。また、価数の異なる複数の金属化合物（例えば、2価の金属化合物と3価の金属化合物）を組み合わせるのも好ましい。

## 【0042】

金属化合物の使用量は、例えば、前記環状イミド系化合物1モルに対して、0.001～10モル、好ましくは0.005～3モル程度である。また、金属化合物の使用量は、反応成分（基質）1モルに対して、例えば0.00001モル%～10モル%、好ましくは0.2モル%～2モル%程度である。

## 【0043】

本発明では、また、助触媒として、少なくとも1つの有機基が結合した周期表15族又は16族元素を含む多原子陽イオン又は多原子陰イオンとカウンターイオンとで構成された有機塩を用いることもできる。助触媒として前記有機塩を用いることにより、反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

## 【0044】

前記有機塩において、周期表15族元素には、N、P、As、Sb、Biが含まれる。周期表16族元素には、O、S、Se、Teなどが含まれる。好ましい元素としては、N、P、As、Sb、Sが挙げられ、特に、N、P、Sなどが好ましい。

## 【0045】

前記元素の原子に結合する有機基には、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換オキシ基などが含まれる。炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、アリルなどの炭素数1～30程度（好ましくは炭素数1～20程度）の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）；シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素数3～8程度の脂環式炭化水素基；フェニル、ナフチルなどの炭素数6～14程度の芳香族炭化水素基などが挙げら

れる。炭化水素基が有していてもよい置換基として、例えば、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシルオキシ基など）、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などの $C_{1-4}$ アルキル基など）、シクロアルキル基、アリアル基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、複素環基などが例示できる。好ましい炭化水素基には、炭素数 1 ～ 3 0 程度のアシル基、炭素数 6 ～ 1 4 程度の芳香族炭化水素基（特に、フェニル基又はナフチル基）などが含まれる。前記置換オキシ基には、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アラルキルオキシ基などが含まれる。

#### 【 0 0 4 6 】

前記有機塩の代表的な例として、有機アンモニウム塩、有機ホスホニウム塩、有機スルホニウム塩などの有機オニウム塩が挙げられる。有機アンモニウム塩の具体例としては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラヘキシルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、トリエチルフェニルアンモニウムクロリド、トリブチル（ヘキサデシル）アンモニウムクロリド、ジ（オクタデシル）ジメチルアンモニウムクロリドなどの第 4 級アンモニウムクロリド、及び対応する第 4 級アンモニウムブロミドなどの、窒素原子に 4 つの炭化水素基が結合した第 4 級アンモニウム塩；ジメチルピペリジニウムクロリド、ヘキサデシルピリジニウムクロリド、メチルキノリニウムクロリドなどの環状第 4 級アンモニウム塩などが挙げられる。また、有機ホスホニウム塩の具体例としては、テトラメチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリド、トリブチル（ヘキサデシル）ホスホニウムクロリド、トリエチルフェニルホスホニウムクロリドなどの第 4 級ホスホニウムクロリド、及び対応する第 4 級ホスホニウムブロミドなどの、リン原子に 4 つの炭化水素基が結合した第 4 級ホスホニウム塩などが挙げられる。有機スルホニウム塩の具体例としては、トリエチルスルホニウムイオジド、エチルジフェニルスルホニウムイオジドなどの、イオウ原子に 3 つの炭化水素基が結合したスルホニウム塩などが挙げられる。

## 【 0 0 4 7 】

また、前記有機塩には、メタンスルホン酸塩、エタンスルホン酸塩、オクタンスルホン酸塩、ドデカンスルホン酸塩などのアルキルスルホン酸塩（例えば、 $C_{6-18}$ アルキルスルホン酸塩）；ベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、デシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩などのアルキル基で置換されていてもよいアリールスルホン酸塩（例えば、 $C_{6-18}$ アルキル-アリールスルホン酸塩）；スルホン酸型イオン交換樹脂（イオン交換体）；ホスホン酸型イオン交換樹脂（イオン交換体）なども含まれる。

## 【 0 0 4 8 】

有機塩の使用量は、例えば、前記環状イミド系化合物 1 モルに対して、0.001～0.1 モル程度、好ましくは 0.005～0.08 モル程度である。

## 【 0 0 4 9 】

本発明では、また、助触媒として、強酸（例えば、 $pK_a 2$ （ $25^{\circ}C$ ）以下の化合物）を使用することもできる。好ましい強酸には、例えば、ハロゲン化水素、ハロゲン化水素酸、硫酸、ヘテロポリ酸などが含まれる。強酸の使用量は、前記環状イミド系化合物 1 モルに対して、例えば 0.001～3 モル程度である。

## 【 0 0 5 0 】

本発明では、さらに、助触媒として、電子吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物を用いることもできる。電子吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物の代表的な例として、ヘキサフルオロアセトン、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロフェニルケトン、ペンタフルオロフェニルケトン、安息香酸などが挙げられる。この化合物の使用量は、反応成分（基質）1 モルに対して、例えば 0.0001～3 モル程度である。

## 【 0 0 5 1 】

また、本発明では、系内に、ラジカル発生剤やラジカル反応促進剤を存在させてもよい。このような成分として、例えば、ハロゲン（塩素、臭素など）、過酸（過酢酸、m-クロロ過安息香酸など）、過酸化物（過酸化水素、t-ブチルヒドロペルオキシド（TBHP）等のヒドロペルオキシドなど）、硝酸又は亜硝酸



若しくはそれらの塩、二酸化窒素、ベンズアルデヒド等のアルデヒドなどが挙げられる。これらの成分を系内に存在させると、反応が促進される場合がある。前記成分の使用量は、前記環状イミド系化合物 1 モルに対して、例えば 0.001 ～ 1 モル程度である。

## 【 0 0 5 2 】

本発明の触媒は、例えばラジカル反応触媒として有用である。本発明の触媒は公知の触媒である N-ヒドロキシフタルイミドと同種の触媒作用を示すのに加え、N-ヒドロキシフタルイミド等と比較して脂溶性（油溶性）が高いため、極性の低い基質や溶媒に容易に溶解するという特徴を有する。そのため、極性の低い基質を無溶媒下で反応させたり、基質を低極性溶媒中で反応させたりする場合に、少量で高い触媒活性を示す。また、無溶媒下での反応に使用できるため、例えば、N-ヒドロキシフタルイミド（SP 値：33.4）などの比較的親水性の高いイミド系化合物と比較して、反応速度を著しく向上させることができる。

## 【 0 0 5 3 】

本発明の触媒が触媒作用を示す反応の具体的な例として、前記 N-ヒドロキシフタルイミド等の触媒に関する以下の文献に記載の反応が挙げられる。特開平 8-38909 号公報、特開平 9-327626 号公報、特開平 10-286467 号公報、特開平 10-316610 号公報、特開平 10-309469 号公報、特開平 10-316625 号公報、特開平 11-239730 号公報、特開平 10-310543 号公報、特開平 11-49764 号公報、特開平 11-106377 号公報、特開平 11-226416 号公報、特開平 11-228484 号公報、特開平 11-228481 号公報、特開平 11-315036 号公報、特開平 11-300212 号公報、特開平 11-335304 号公報、特開 2000-212116 号公報、特開 2000-219650 号公報、特開 2000-219652 号公報、特開 2000-256304 号公報、WO99/50204、WO00/35835、WO00/46145、WO00/61665、特願平 11-136339 号、特願平 11-254977 号、特願平 11-372177 号、特願 2000-648 号、特願 2000-58054 号、特願 2000-67682 号、特願 2000-67679 号、特願 2000-67680

号、特願 2 0 0 0 - 1 5 7 3 5 6 号、特願 2 0 0 0 - 1 7 6 4 9 4 号、特願 2 0 0 0 - 1 7 9 1 8 5 号、特願 2 0 0 0 - 2 0 9 2 0 5 号、特願 2 0 0 0 - 3 4 5 8 2 2 号、特願 2 0 0 0 - 3 4 5 8 2 3 号、特願 2 0 0 0 - 3 4 5 8 2 4 号。

## 【 0 0 5 4 】

より具体的には、本発明の触媒の存在下、例えば、(A) ラジカルを生成可能な化合物と (B) ラジカル捕捉性化合物とを反応させることにより、前記化合物 (A) と化合物 (B) との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体を生成させることができる。

## 【 0 0 5 5 】

[ ラジカルを生成可能な化合物 (A) ]

ラジカルを生成可能な化合物 (A) としては、安定なラジカルを生成しうる化合物であれば特に限定されないが、その代表的な例として、(A1) ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有するヘテロ原子含有化合物、(A2) 炭素-ヘテロ原子二重結合を有する化合物、(A3) メチン炭素原子を有する化合物、(A4) 不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物、(A5) 非芳香族性環状炭化水素、(A6) 共役化合物、(A7) アミン類、(A8) 芳香族化合物、(A9) 直鎖状アルカン、及び (A10) オレフィン類などが挙げられる。

## 【 0 0 5 6 】

これらの化合物は、反応を阻害しない範囲で種々の置換基を有していてもよい。置換基として、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、オキシ基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など）、置換チオ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基などが挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

ラジカルを生成可能な化合物 (A) は、本反応においてラジカル供与性化合物として機能する。

## 【 0 0 5 8 】

ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物（A1）としては、（A1-1）第1級若しくは第2級アルコール又は第1級若しくは第2級チオール、（A1-2）酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有するエーテル又は硫黄原子の隣接位に炭素－水素結合を有するスルフィド、（A1-3）酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有するアセタール（ヘミアセタールも含む）又は硫黄原子の隣接位に炭素－水素結合を有するチオアセタール（チオヘミアセタールも含む）などが例示できる。

## 【 0 0 5 9 】

前記（A1-1）における第1級若しくは第2級アルコールには、広範囲のアルコールが含まれる。アルコールは、1価、2価又は多価アルコールの何れであってもよい。

## 【 0 0 6 0 】

代表的な第1級アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ヘキサデカノール、2-ブテン-1-オール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ペンタエリスリトールなどの炭素数1～30（好ましくは1～20、さらに好ましくは1～15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第1級アルコール；シクロペンチルメチルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコール、2-シクロヘキシルエチルアルコールなどの飽和又は不飽和脂環式第1級アルコール；ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコールなどの芳香族第1級アルコール；2-ヒドロキシメチルピリジンなどの複素環式アルコールが挙げられる。

## 【 0 0 6 1 】

代表的な第2級アルコールとしては、2-プロパノール、s-ブチルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-オクタノール、4-デカノール、2-ヘキサデカノール、2-ペンテン-4-オール、1,2-プロパンジオール、2,3-ブタンジオールや2,3-ペンタンジオールなどのビシナルジオール類などの炭素数3～30（好ましくは3

～20、さらに好ましくは3～15)程度の飽和又は不飽和脂肪族第2級アルコール; 1-シクロペンチルエタノール、1-シクロヘキシルエタノールなどの、ヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素(シクロアルキル基など)とが結合している第2級アルコール; シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロドデカノール、2-シクロヘキセン-1-オール、2-アダマンタノール、橋頭位にヒドロキシル基を1～4個有する2-アダマンタノール、アダマンタン環にオキシ基を有する2-アダマンタノールなどの3～20員(好ましくは3～15員、さらに好ましくは5～15員、特に5～8員)程度の飽和又は不飽和脂環式第2級アルコール(橋かけ環式第2級アルコールを含む); 1-フェニルエタノール、1-フェニルプロパノール、1-フェニルメチルエタノール、ジフェニルメタノールなどの芳香族第2級アルコール; 1-(2-ピリジル)エタノールなどの複素環式第2級アルコールなどが含まれる。

## 【0062】

さらに、代表的なアルコールには、1-アダマンタンメタノール、 $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノール、 $\alpha$ -エチル-1-アダマンタンメタノール、 $\alpha$ -イソプロピル-1-アダマンタンメタノール、3-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノール、3-カルボキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノール、 $\alpha$ -メチル-3a-パーヒドロインデンメタノール、 $\alpha$ -メチル-4a-デカリンメタノール、8a-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-4a-デカリンメタノール、 $\alpha$ -メチル-4a-パーヒドロフルオレンメタノール、 $\alpha$ -メチル-4a-パーヒドロアントラセンメタノール、 $\alpha$ -メチル-8a-パーヒドロフェナントレンメタノール、 $\alpha$ -メチル-2-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンメタノール、6-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-2-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンメタノール、 $\alpha$ -メチル-2a-パーヒドロアセナフテンメタノール、 $\alpha$ -メチル-3a-パーヒドロフェナレンメタノール、 $\alpha$ -メチル-1-ノルボルナンメタノール、 $\alpha$ -メチル-2-ノルボルネン-1-メタノールなどの橋かけ環炭化水素基を有するアルコール(ヒドロキシル基が結合している炭素原子に橋かけ環炭化水素基が結合している化合物など)も含まれる。

## 【 0 0 6 3 】

好ましいアルコールには、第 2 級アルコール（例えば、2-プロパノール、s-ブチルアルコールなどの脂肪族第 2 級アルコール；1-シクロヘキシルエタノールなどのヒドロキシ基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基（例えば、C<sub>1-4</sub>アルキル基、C<sub>6-14</sub>アリール基など）と非芳香族性炭素環式基（例えば、C<sub>3-15</sub>シクロアルキル基又はシクロアルケニル基など）とが結合している第 2 級アルコール；シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-アダマンタノールなどの 3～15 員程度の脂環式第 2 級アルコール；1-フェニルエタノールなどの芳香族第 2 級アルコール）、及び前記橋かけ環炭化水素基を有するアルコールが含まれる。

## 【 0 0 6 4 】

前記 (A1-1) における第 1 級若しくは第 2 級チオールとしては、前記第 1 級若しくは第 2 級アルコールに対応するチオールが挙げられる。

## 【 0 0 6 5 】

前記 (A1-2) における酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するエーテルとしては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルブチルエーテル、ジアリルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族エーテル類；アニソール、フェネトール、ジベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル等の芳香族エーテル類；ジヒドロフラン、テトラヒドロフラン、ピラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン、モルホリン、クロマン、イソクロマンなどの環状エーテル類（芳香環又は非芳香環が縮合していてもよい）などが挙げられる。

## 【 0 0 6 6 】

前記 (A1-2) における硫黄原子の隣接位に炭素-水素結合を有するスルフィドとしては、前記酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するエーテルに対応するスルフィドが挙げられる。

## 【 0 0 6 7 】

前記 (A1-3) における酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するアセタール

としては、例えば、アルデヒドとアルコールや酸無水物などから誘導されるアセタールが挙げられ、該アセタールには環状アセタール及び非環状アセタールが含まれる。前記アルデヒドとして、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ペンタナール、ヘキサナール、デカナールなどの脂肪族アルデヒド；シクロペンタンカルバルデヒド、シクロヘキサンカルバルデヒドなどの脂環式アルデヒド；ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどが挙げられる。また、前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、ベンジルアルコールなどの一価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジブromo-1, 3-プロパンジオールなどの二価アルコールなどが挙げられる。代表的なアセタールとして、1, 3-ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、2-エチル-1, 3-ジオキソランなどの1, 3-ジオキソラン化合物；2-メチル-1, 3-ジオキサンなどの1, 3-ジオキサン化合物；アセトアルデヒドジメチルアセタールなどのジアルキルアセタール化合物などが例示される。

## 【 0 0 6 8 】

前記 (A1-3) における硫黄原子の隣接位に炭素-水素結合を有するチオアセタールとしては、前記酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するアセタールに対応するチオアセタールが挙げられる。

## 【 0 0 6 9 】

前記炭素-ヘテロ原子二重結合を有する化合物 (A2) としては、(A2-1) カルボニル基含有化合物、(A2-2) チオカルボニル基含有化合物、(A2-3) イミン類などが挙げられる。カルボニル基含有化合物 (A2-1) には、ケトン及びアルデヒドが含まれ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルs-ブチルケトン、メチルt-ブチルケトン、3-ペンタノン、メチルデシルケトン、エチルイソプロピルケトン、イソプロピルブチルケトン、メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、メチルシクロヘキシルケトン、アセトフェノン、メチル(2-メチルフェニル)ケト

ン、メチル（2-ピリジル）ケトン、シクロヘキシルフェニルケトンなどの鎖状ケトン類；シクロプロパノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、4-クロロシクロヘキサノン、イソホロン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロデカノン、シクロドデカノン、シクロペンタデカノン、1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 4-シクロヘキサンジオン、1, 4-シクロオクタンジオン、2, 2-ビス（4-オキソシクロヘキシル）プロパン、ビス（4-オキソシクロヘキシル）メタン、4-（4-オキソシクロヘキシル）シクロヘキサノン、2-アダマンタノンなどの環状ケトン類；ピアセチル（2, 3-ブタンジオン）、2, 3-ペンタンジオン、3, 4-ヘキサンジオン、ビベンゾイル（ベンジル）、アセチルベンゾイル、シクロペンタン-1, 2-ジオン、シクロヘキサン-1, 2-ジオンなどの1, 2-ジカルボニル化合物（ $\alpha$ -ジケトン類など）；アセトイン、ベンゾインなどの $\alpha$ -ケトアルコール類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブタナール、ヘキサナール、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；シクロヘキシルアルデヒド、シトラール、シトロネラールなどの脂環式アルデヒド；ベンズアルデヒド、カルボキシベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、シナムアルデヒド、サリチルアルデヒド、アニスアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド；フルフラール、ニコチンアルデヒドなどの複素環アルデヒドなどが挙げられる。

## 【0070】

チオカルボニル基含有化合物（A2-2）としては、前記カルボニル基含有化合物（A2-1）に対応するチオカルボニル基含有化合物が挙げられる。

## 【0071】

イミン類（A2-3）には、前記カルボニル基含有化合物（A2-1）と、アンモニア又はアミン類（例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンなどのアミン；ヒドロキシルアミン、O-メチルヒドロキシルアミンなどのヒドロキシルアミン類；ヒドラジン、メチルヒドラジン、フェニルヒドラジンなどのヒ

ドラジン類など) とから誘導されるイミン類 (オキシムやヒドラゾンも含む) が含まれる。

#### 【 0 0 7 2 】

前記メチン炭素原子を有する化合物 (A3) には、(A3-1) 環の構成単位としてメチン基 (すなわち、メチン炭素-水素結合) を含む環状化合物、(A3-2) メチン炭素原子を有する鎖状化合物が含まれる。

#### 【 0 0 7 3 】

環状化合物 (A3-1) には、(A3-1a) 少なくとも 1 つのメチン基を有する橋かけ環式化合物、(A3-1b) 環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物 (脂環式炭化水素など) などが含まれる。なお、前記橋かけ環式化合物には、2 つの環が 2 個の炭素原子を共有している化合物、例えば、縮合多環式芳香族炭化水素類の水素添加生成物なども含まれる。

#### 【 0 0 7 4 】

橋かけ環式化合物 (A3-1a) としては、例えば、デカリン、ビシクロ [2. 2. 0] ヘキサン、ビシクロ [2. 2. 2] オクタン、ビシクロ [3. 2. 1] オクタン、ビシクロ [4. 3. 2] ウンデカン、ビシクロ [3. 3. 3] ウンデカン、ツジヨン、カラン、ピナン、ピネン、ボルナン、ボルニレン、ノルボルナン、ノルボルネン、カンファー、ショウノウ酸、カンフェン、トリシクレン、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>3,8</sup>] デカン、トリシクロ [4. 2. 1. 1<sup>2,5</sup>] デカン、エキソトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン、エンドトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン、トリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>2,5</sup>] ウンデカン、トリシクロ [4. 2. 2. 1<sup>2,5</sup>] ウンデカン、エンドトリシクロ [5. 2. 2. 0<sup>2,6</sup>] ウンデカン、アダマンタン、1-アダマンタノール、1-クロロアダマンタン、1-メチルアダマンタン、1, 3-ジメチルアダマンタン、1-メトキシアダマンタン、1-カルボキシアダマンタン、1-メトキシカルボニルアダマンタン、1-ニトロアダマンタン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカン、ペルヒドロアントラセン、ペルヒドロアセナフテン、ペルヒドロフェナントレン、ペルヒドロフェナレン、ペルヒドロインデン、キヌクリジンなどの 2~4 環式の橋かけ環式炭化水素又は橋かけ複素環化合物及びそれらの誘導体などが挙



げられる。これらの橋かけ環式化合物は、橋頭位（2環が2個の原子を共有している場合には接合部位に相当）にメチン炭素原子を有する。

## 【 0 0 7 5 】

環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A3-1b）としては、1-メチルシクロペンタン、1-メチルシクロヘキサン、リモネン、メンテン、メントール、カルボメントン、メントンなどの、炭素数1～20（好ましくは1～10）程度の炭化水素基（例えば、アルキル基など）が環に結合した3～15員程度の脂環式炭化水素及びその誘導体などが挙げられる。環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A3-1b）は、環と前記炭化水素基との結合部位にメチン炭素原子を有する。

## 【 0 0 7 6 】

メチン炭素原子を有する鎖状化合物（A3-2）としては、第3級炭素原子を有する鎖状炭化水素類、例えば、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサン、3-メチルペンタン、2, 3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3, 4-ジメチルヘキサン、3-メチルオクタンなどの炭素数4～20（好ましくは、4～10）程度の脂肪族炭化水素類およびその誘導体などが例示できる。

## 【 0 0 7 7 】

前記不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物（A4）としては、（A4-1）芳香族性環の隣接位（いわゆるベンジル位）にメチル基又はメチレン基を有する芳香族化合物、（A4-2）不飽和結合（例えば、炭素-炭素不飽和結合、炭素-酸素二重結合など）の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する非芳香族性化合物などが挙げられる。

## 【 0 0 7 8 】

前記芳香族性化合物（A4-1）において、芳香族性環は、芳香族炭化水素環、芳香族性複素環の何れであってもよい。芳香族炭化水素環には、ベンゼン環、縮合炭素環（例えば、ナフタレン、アズレン、インダセン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレンなどの2～10個の4～7員炭素環が縮合した縮合炭素環など）などが含まれる。芳香族性複素環としては、例えば、ヘテロ原

子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの 5 員環、4-オキソ-4 H-ピランなどの 6 員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4 H-クロメンなどの縮合環など）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフエン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールなどの 5 員環、4-オキソ-4 H-チオピランなどの 6 員環、ベンゾチオフエンなどの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾールなどの 5 員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンなどの 6 員環、インドール、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリンなどの縮合環など）などが挙げられる。

## 【 0 0 7 9 】

なお、芳香族性環の隣接位のメチレン基は、前記芳香族性環に縮合した非芳香族性環を構成するメチレン基であってもよい。また、前記 (A4-1) において、芳香族性環と隣接する位置にメチル基とメチレン基の両方の基が存在していてもよい。

## 【 0 0 8 0 】

芳香族性環の隣接位にメチル基を有する芳香族化合物としては、例えば、芳香環に 1～6 個程度のメチル基が置換した芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン、1-エチル-4-メチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼン、1-イソプロピル-4-メチルベンゼン、1-tert-ブチル-4-メチルベンゼン、1-メトキシ-4-メチルベンゼン、メシチレン、プソイドクメン、デュレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、メチルアントラセン、4, 4'-ジメチルビフェニル、トルアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、トリメチルベンズアルデヒド、トルイル酸、トリメチル安息香酸、ジメチル安息香酸など）、複素環に 1～6 個程度のメチル基が置換した複素環化合物（例えば、2-メチルフラン、3-メチルフラン、3-メチルチオフエン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2, 4-ジメチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、4-メチルインドール、2-メチルキノリン、3-メチルキノリンなど）などが例示できる。

## 【 0 0 8 1 】

芳香族性環の隣接位にメチレン基を有する芳香族化合物としては、例えば、炭素数 2 以上のアルキル基又は置換アルキル基を有する芳香族炭化水素類（例えば、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、1, 4-ジエチルベンゼン、ジフェニルメタンなど）、炭素数 2 以上のアルキル基又は置換アルキル基を有する芳香族性複素環化合物（例えば、2-エチルフラン、3-プロピルチオフェン、4-エチルピリジン、4-ブチルキノリンなど）、芳香族性環に非芳香族性環が縮合した化合物であって、該非芳香族性環のうち芳香族性環に隣接する部位にメチレン基を有する化合物（ジヒドロナフタレン、インデン、インダン、テトラリン、フルオレン、アセナフテン、フェナレン、インダノン、キサントエン等）などが例示できる。

## 【 0 0 8 2 】

不飽和結合の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する非芳香族性化合物（A4-2）には、例えば、（A4-2a）いわゆるアリル位にメチル基又はメチレン基を有する鎖状不飽和炭化水素類、（A4-2b）カルボニル基の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する化合物が例示できる。

## 【 0 0 8 3 】

前記鎖状不飽和炭化水素類（A4-2a）としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、1, 5-ヘキサジエン、1-オクテン、3-オクテン、ウンデカトリエンなどの炭素数 3～20 程度の鎖状不飽和炭化水素類が例示できる。前記化合物（A4-2b）には、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、アセトフェノンなどの鎖状ケトン類；シクロヘキサノンなどの環状ケトン類）、カルボン酸又はその誘導体（例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、フェニル酢酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、及びこれらのエステルなど）などが含まれる。

## 【 0 0 8 4 】

前記非芳香族性環状炭化水素（A5）には、（A5-1）シクロアルカン類及び（A5-2）シクロアルケン類が含まれる。

## 【 0 0 8 5 】

シクロアルカン類 (A5-1) としては、3～30員のシクロアルカン環を有する化合物、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロドデカン、シクロテトラデカン、シクロヘキサデカン、シクロテトラコサン、シクロトリアコンタン、及びこれらの誘導体などが例示できる。好ましいシクロアルカン環には、5～30員、特に5～20員のシクロアルカン環が含まれる。

## 【 0 0 8 6 】

シクロアルケン類 (A5-2) には、3～30員のシクロアルケン環を有する化合物、例えば、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロヘキセン、1-メチルシクロヘキセン、イソホロン、シクロヘプテン、シクロドデカエンなどのほか、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 5-シクロオクタジエンなどのシクロアルカジエン類、シクロオクタトリエンなどのシクロアルカトリエン類、及びこれらの誘導体などが含まれる。好ましいシクロアルケン類には、3～20員環、特に3～12員環を有する化合物が含まれる。

## 【 0 0 8 7 】

前記共役化合物 (A6) には、共役ジエン類 (A6-1)、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル (A6-2)、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体 (例えば、エステル、アミド、酸無水物等) (A6-3) などが挙げられる。

## 【 0 0 8 8 】

共役ジエン類 (A6-1) としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、2-クロロブタジエン、2-エチルブタジエンなどが挙げられる。なお、共役ジエン類 (A6-1) には、二重結合と三重結合とが共役している化合物、例えば、ビニルアセチレンなども含めるものとする。

## 【 0 0 8 9 】

$\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル (A6-2) としては、例えば、(メタ) アクリロニトリルなどが挙げられる。 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体 (A6-3) としては、(メタ) アクリル酸; (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチ

ル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなど(メタ)アクリルアミド誘導体などが挙げられる。

## 【0090】

前記アミン類(A7)としては、第1級または第2級アミン、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、エチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、ヒドロキシルアミン、エタノールアミンなどの脂肪族アミン；シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂環式アミン；ベンジルアミン、トルイジンなどの芳香族アミン；ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、インドリンなどの環状アミン(芳香族性又は非芳香族性環が縮合していてもよい)等が例示される。

## 【0091】

前記芳香族炭化水素(A8)としては、ベンゼン、ナフタレン、アセナフチレン、フェナントレン、アントラセン、ナフタセン、アセアンスリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタセン、コロネン、ピランスレン、オバレンなどの、少なくともベンゼン環を1つ有する芳香族化合物、好ましくは少なくともベンゼン環が複数個(例えば、2~10個)縮合している縮合多環式芳香族化合物などが挙げられる。これらの芳香族炭化水素は、1又は2以上の置換基を有していてもよい。置換基を有する芳香族炭化水素の具体例として、例えば、2-クロロナフタレン、2-メトキシナフタレン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、2-メチルアントラセン、2-tert-ブチルアントラセン、2-カルボキシアントラセン、2-エトキシカルボニルアントラセン、2-シアノアントラセン、2-ニトロアントラセン、2-メチルペンタレンなどが挙げられる。また、前記ベンゼン環には、非芳香族性炭素環、芳香族性複素環、又は非芳香族性複素環が縮合していてもよい。

## 【0092】

前記直鎖状アルカン(A9)としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、

テトラデカン、ヘキサデカン等の炭素数 1 ～ 3 0 程度（好ましくは炭素数 1 ～ 2 0 程度）の直鎖状アルカンが挙げられる。

### 【 0 0 9 3 】

前記オレフィン類 (A10) としては、置換基（例えば、ヒドロキシ基、アシルオキシ基等の前記例示の置換基など）を有していてもよい  $\alpha$ -オレフィン及び内部オレフィンの何れであってもよく、ジエンなどの炭素-炭素二重結合を複数個有するオレフィン類も含まれる。例えば、オレフィン類 (A10) として、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、2, 4, 4-トリメチル-2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、3-ヘキセン、3-ヘキセン-1-オール、2-ヘキセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、1-ヘプテン、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、1-ノネン、2-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1-アセトキシ-3, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエン、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、3-ビニルピリジン、3-ビニルチオフェンなどの鎖状オレフィン類；シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセン、シクロウンデセン、シクロドデセン、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘプタジエン、シクロデカジエン、シクロドデカジエン、リモネン、1-p-メンテン、3-p-メンテン、カルベオール、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン、ビスクロ [3, 2, 1] オクター-2-エン、 $\alpha$ -ピネン、2-ボルネンなどの環状オレフィン類などが挙げられる。

### 【 0 0 9 4 】

上記のラジカルを生成可能な化合物は単独で用いてもよく、同種又は異種のもを 2 種以上組み合わせて用いてもよい。これらの化合物を 2 種以上、特に異種の化合物を 2 種以上併用すると、例えば酸素などの酸素原子含有ガスと反応させる場合などには、一方の基質が他方の基質の共反応剤（共酸化剤など）として機能し、反応速度が著しく向上することがある。

## 【 0 0 9 5 】

## 〔ラジカル捕捉性化合物 (B) 〕

ラジカル捕捉性化合物 (B) としては、ラジカルと反応して安定な化合物を生成しうるものであればよく、その代表的な化合物として、(B1) 不飽和化合物、(B2) メチン炭素原子を有する化合物、(B3) ヘテロ原子含有化合物、及び (B4) 酸素原子含有反応剤 (酸素原子含有ガス等) などが挙げられる。これらの化合物は単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 9 6 】

また、これらの化合物は、反応を阻害しない範囲で種々の置換基を有していてもよい。置換基として、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、オキシ基、置換オキシ基 (例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など)、置換チオ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基などが挙げられる。

## 【 0 0 9 7 】

不飽和化合物 (B1) には、不飽和結合を有する広範囲の化合物が含まれる。このような化合物として、例えば、(B1-1) 炭素-炭素不飽和結合の隣接位に電子吸引基を有する不飽和化合物 [活性オレフィン (電子不足オレフィン) などの活性不飽和化合物]、(B1-2) 炭素-炭素三重結合を有する化合物、(B1-3) 芳香族性環を有する化合物、(B1-4) ケテン類、(B1-5) イソシアネート又はチオシアネート化合物、(B1-6) 非活性オレフィンなどが例示できる。

## 【 0 0 9 8 】

前記活性不飽和化合物 (B1-1) としては、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸フェニル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、3-メチル-2-ブテン酸メチル、3-メチル-2-ブテン酸エチル、2-ペンテン酸メチル、2-ペンテン酸エチル、2-オクテン酸メチル、2-オクテン酸エチル、桂皮酸メチル、桂皮酸エチル、4, 4, 4-トリフルオロ-2-ブタン酸メチル、4, 4, 4-

ートリフルオロ-2-ブタン酸エチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、3-シアノアクリル酸メチル、3-シアノアクリル酸エチルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和エステル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、メチル-1-プロペニルケトンなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン類；プロペナール、クロトンアルデヒドなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル類；（メタ）アクリル酸、クロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類；（メタ）アクリルアミドなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アミド類；N-（2-プロペニリデン）メチルアミン、N-（2-ブテニリデン）メチルアミンなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和イミン類；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレンなどのスチレン誘導体等の炭素-炭素不飽和結合の隣接位にアリール基が結合している化合物；ブタジエン、イソプレン、2-クロロブタジエン、2-エチルブタジエン、ビニルアセチレン、シクロペンタジエン誘導体などの共役ジエン類（二重結合と三重結合とが共役している化合物も含む）等が挙げられる。

## 【 0 0 9 9 】

前記炭素-炭素三重結合を有する化合物（B1-2）としては、メチルアセチレン、1-ブチンなどが挙げられる。芳香族性環を有する化合物（B1-3）には、ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香族性炭素環を有する化合物；ピロール環、フラン環、チオフェン環などの芳香族性複素環を有する化合物などが含まれる。ケテン類（B1-4）には、ケテン、2-メチルケテンなどが含まれる。イソシアネート又はチオシアネート化合物（B1-5）には、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、メチルチオシアネート、エチルチオシアネート、フェニルチオシアネートなどが含まれる。

## 【 0 1 0 0 】

非活性オレフィン（B1-6）としては、 $\alpha$ -オレフィン及び内部オレフィンの何れであってもよく、また、ジエンなど炭素-炭素結合を複数個有するオレフィンも含まれる。非活性オレフィン（B1-6）の代表的な例として、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテ



ン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン等の鎖状オレフィン類（アルケン類）；シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセンなどの環状オレフィン類（シクロアルケン類）などが挙げられる。

#### 【0101】

メチン炭素原子を有する化合物（B2）としては、前記（A3）として例示した化合物などが挙げられる。反応においては、化合物（A3）及び化合物（B2）として同一の化合物を用いてもよい。

#### 【0102】

ヘテロ原子含有化合物（B3）には、（B3-1）イオウ原子を有する化合物、（B3-2）窒素原子を有する化合物、（B3-3）リン原子を有する化合物、（B3-4）酸素原子を有する化合物などが含まれる。イオウ原子を有する化合物（B3-1）としては、例えば、スルフィド類、チオール類などが挙げられる。窒素原子を有する化合物（B3-2）としては、例えば、アミン類などが挙げられる。リン原子を有する化合物（B3-3）としては、例えば、ホスファイト類などが挙げられる。また、酸素原子を有する化合物（B3-4）としては、例えば、N-オキシド類などが挙げられる。

#### 【0103】

酸素原子含有反応剤（B4）には、酸素原子含有ガス、硝酸若しくは亜硝酸又はこれらの塩（以下、硝酸類と称する場合がある）などが含まれる。前記酸素原子含有ガスには、沸点（又は昇華点）が45℃以下のものが含まれ、その代表的な例として、例えば、（B4-1）酸素、（B4-2）一酸化炭素、（B4-3）窒素酸化物、（B4-4）硫黄酸化物などが挙げられる。の酸素原子含有反応剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0104】

酸素（B4-1）は、分子状酸素、活性酸素の何れであってもよい。分子状酸素は、特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素や空気を使用してもよい。酸素として

分子状酸素を用いる場合が多い。

【 0 1 0 5 】

一酸化炭素 (B4-2) としては、純粋な一酸化炭素を用いてもよく、不活性ガスで希釈したものをを用いてもよい。一酸化炭素と酸素とを併用すると、前記化合物 (A) との反応により高い収率でカルボン酸を得ることができる。

【 0 1 0 6 】

窒素酸化物 (B4-3) には、 $N_xO_y$  (式中、 $x$  は 1 又は 2、 $y$  は 1 ~ 6 の整数を示す) で表される化合物が含まれる。この化合物において、 $x$  が 1 である場合、 $y$  は通常 1 ~ 3 の整数であり、 $x$  が 2 である場合、 $y$  は通常 1 ~ 6 の整数である。

【 0 1 0 7 】

窒素酸化物の代表的な例として、 $N_2O$ 、 $NO$ 、 $N_2O_3$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O_4$ 、 $N_2O_5$ 、 $NO_3$ 、 $N_2O_6$  などが挙げられる。これらの窒素酸化物は単独で又は 2 種以上組み合わせて使用できる。窒素酸化物は純粋なものであってもよく、窒素酸化物を主成分として含む混合物であってもよい。窒素酸化物を主成分として含む混合物として、例えば、硝酸酸化プロセスの排ガスなどを利用できる。

【 0 1 0 8 】

好ましい窒素酸化物には、 $NO$ 、 $N_2O_3$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O_5$  などが含まれる。 $N_2O_3$  は酸化二窒素 ( $N_2O$ ) 及び／又は一酸化窒素 ( $NO$ ) と酸素との反応で容易に得ることができる。より具体的には、冷却した反応器内に一酸化窒素 (又は酸化二窒素) と酸素とを導入して、青色の液体  $N_2O_3$  を生成させることにより調製できる。したがって、 $N_2O_3$  を予め生成させることなく、酸化二窒素 ( $N_2O$ ) 及び／又は一酸化窒素 ( $NO$ ) と酸素とを反応系に導入することにより本発明の反応を行ってもよい。窒素酸化物は酸素とともに用いることができる。例えば、 $NO_2$  と酸素とを併用することにより、生成物 (例えばニトロ化合物) の収率をより向上させることができる。

【 0 1 0 9 】

硫黄酸化物 (B4-4) には、 $S_pO_q$  (式中、 $p$  は 1 又は 2、 $q$  は 1 ~ 7 の整数を示す) で表される化合物が含まれる。この化合物において、 $p$  が 1 である場合、

$q$  は通常 1 ~ 4 の整数であり、 $p$  が 2 である場合、 $q$  は通常 3 又は 7 である。

【 0 1 1 0 】

硫黄酸化物の代表的な例として、例えば、 $\text{SO}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{S}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SO}_4$  などが挙げられる。これらの硫黄酸化物は単独で又は 2 種以上を組み合わせて使用できる。なお、三酸化硫黄として三酸化硫黄を含む発煙硫酸を用いてもよい。

【 0 1 1 1 】

好ましい硫黄酸化物には、二酸化硫黄 ( $\text{SO}_2$ ) 及び三酸化硫黄 ( $\text{SO}_3$ ) から選択された少なくとも 1 種を主成分として含む硫黄酸化物が含まれる。硫黄酸化物は酸素とともに用いることもできる。例えば、二酸化硫黄 ( $\text{SO}_2$ ) と酸素とを併用すると、前記化合物 (A) との反応により高い収率で対応するスルホン酸を得ることができる。

【 0 1 1 2 】

硝酸や亜硝酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩などのアルカリ土類金属塩；銀塩、アルミニウム塩、亜鉛塩などのその他の金属塩などが挙げられる。好ましい塩には、硝酸又は亜硝酸のアルカリ金属塩等が含まれる。

【 0 1 1 3 】

硝酸類は、そのまま反応系に供給してもよいが、水溶液などの溶液の形態で反応系に供給することができる。また、これらは反応系中で生成させて反応に用いることもできる。

【 0 1 1 4 】

ラジカルを生成可能な化合物 (A) とラジカル捕捉性化合物 (B) との反応は、溶媒の存在下又は不存在下で行われる。溶媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼン

ン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；これらの混合溶媒など挙げられる。本発明の触媒は脂溶性が高いので、無溶媒下での反応や低極性溶媒下での反応に好適に使用できる。

## 【 0 1 1 5 】

ラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）との比率は、両化合物の種類（価格、反応性）や組み合わせなどにより適宜選択できる。例えば、化合物（A）を化合物（B）に対して過剰（例えば、2～50モル倍程度）に用いてもよく、逆に、化合物（B）を化合物（A）に対して過剰に用いてもよい。

## 【 0 1 1 6 】

本発明の方法は温和な条件において円滑に反応が進行するという特徴を有する。反応温度は、前記化合物（A）及び化合物（B）の種類や目的生成物の種類などに応じて適宜に選択でき、例えば、0～300℃、好ましくは20～200℃程度である。反応は、常圧又は加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、0.1～10MPa（例えば、0.15～8MPa、特に1～8MPa）程度である。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、10分～48時間程度の範囲から適宜に選択できる。

## 【 0 1 1 7 】

反応は、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。前記環状イミド系触媒を系内に逐次的に添加すると、より高い転化率や選択率で目的化合物を得ることができる場合が多い。

## 【 0 1 1 8 】

反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

## 【 0 1 1 9 】

本発明の方法によれば、ラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）の組み合わせに応じて付加又は置換反応生成物〔炭素－炭素結合生成物（カップリング反応生成物等）、酸化生成物、カルボキシル化生成物、ニト

ロ化生成物、スルホン化生成物など] 又はこれらの誘導体が生成する。

#### 【 0 1 2 0 】

例えば、前記化合物（A）として、ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物（A1）を用いる場合には、該ヘテロ原子の隣接位が、不飽和化合物（B1）の不飽和結合を形成する原子（例えば、炭素原子）、メチン炭素原子を有する化合物（B2）の該メチン炭素原子、又はヘテロ原子含有化合物（B3）の該ヘテロ原子に結合して付加又は置換反応生成物又はこれらの誘導体を与える。

#### 【 0 1 2 1 】

また、前記化合物（A）として、炭素－ヘテロ原子二重結合を有する化合物（例えばカルボニル基含有化合物）（A2）を用いる場合には、炭素－ヘテロ原子二重結合に係る炭素原子（例えばカルボニル炭素原子）とこの炭素原子に隣接する原子との間の結合が切断され、該炭素－ヘテロ原子二重結合を含む原子団（例えばアシル基）が、前記化合物（B1）、（B2）又は（B3）の上記部位に結合して付加又は置換反応生成物又はこれらの誘導体を与える。

#### 【 0 1 2 2 】

さらに、ラジカルを生成可能な化合物（A）として、メチン炭素原子を有する化合物（A3）を用いる場合には、該メチン炭素原子が、前記化合物（B1）、（B2）又は（B3）の上記部位に結合して対応する付加又は置換反応生成物又はこれらの誘導体が生成する。

#### 【 0 1 2 3 】

通常、ラジカル捕捉性化合物（B）として、不飽和化合物（B1）を用いる場合には付加反応生成物が、メチン炭素原子を有する化合物（B2）を用いる場合には置換反応生成物（例えば、カップリング生成物）が生成する。

#### 【 0 1 2 4 】

また、ラジカル捕捉性化合物（B）として酸素原子含有反応剤（B4）を用いて、ラジカルを生成可能な化合物（A）と反応させると、酸素原子含有反応剤の種類に応じた酸素原子含有基（例えば、ヒドロキシ基、オキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、硫黄酸基など）を含む有機化合物が生成する。

## 【 0 1 2 5 】

さらに、本発明の方法では、ラジカルを生成可能な化合物（A）やラジカル捕捉性化合物（B）を2種以上用いることにより、置換又は付加反応が逐次的に起こり、複雑な有機化合物をワンステップで得ることが可能である。例えば、ラジカル捕捉性化合物（B）として不飽和化合物（B1）と酸素（B4-1）とを用いて前記化合物（A）と反応させると、不飽和結合を形成する2つの炭素原子のうち、一方の炭素原子に、前記のように化合物（A）に由来する基が結合するとともに、他方の炭素原子に酸素由来のヒドロキシル基が導入され得る。

## 【 0 1 2 6 】

本発明の方法において、反応機構の詳細は必ずしも明らかではないが、反応の過程で、N-ヒドロキシフタルイミドを触媒とした場合と同様の酸化活性種〔例えば、イミドN-オキシラジカル（ $>NO\cdot$ ）〕が生成し、これが前記化合物（A）から水素を引き抜いて、例えば化合物（A1）ではヘテロ原子の隣接位の炭素原子に、化合物（A2）では炭素-ヘテロ原子二重結合に係る炭素原子に、化合物（A3）ではメチン炭素原子に、化合物（A4）では不飽和結合の隣接位の炭素原子に、それぞれラジカルを生成させ、このようにして生成したラジカルが前記化合物（B）と反応して、対応する置換又は付加反応生成物が生成するものと推測される。

## 【 0 1 2 7 】

また、上記反応で生成した付加又は置換反応生成物は、その構造や反応条件により、反応系内において、さらに脱水反応、環化反応、脱炭酸反応、転位反応、異性化反応などが進行して対応する誘導体が生成しうる。

## 【 0 1 2 8 】

なお、ラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）との反応は、いわゆる重合禁止剤（ヒドロキノンなど）ができるだけ少ない条件下で行うのが好ましい。例えば、反応系内における重合禁止剤の量は、好ましくは1000ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下である。上記重合禁止剤の量が1000ppmを超えると反応速度が低下しやすく、前記環状イミド系化合物や助触媒の量を多量に使用する必要性が生じる場合がある。逆に、反応系

内における重合禁止剤の量が少ない場合には、反応速度が速くなり収率が向上するとともに、反応成績の再現性が高く、目的化合物を安定して製造できるという利点がある。従って、重合禁止剤が添加されて販売されている（B1）不飽和化合物などは、蒸留などにより重合禁止剤を除去した後、反応に供するのが好ましい。このことは、化合物（A）と化合物（B）とを前記環状イミド系化合物の存在下で反応させる何れの反応についても当てはまる。

【0129】

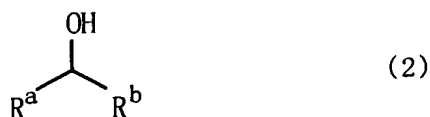
本発明では、ラジカルを生成可能な化合物（A）とラジカル捕捉性化合物（B）とを適当に組み合わせて反応させることにより、下記に示すような種々の有機化合物を得ることができる。

【0130】

# 1. 1, 3 - ジヒドロキシ化合物の製造

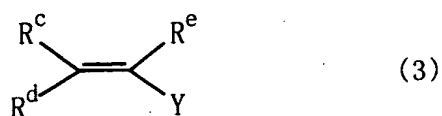
その第1の例を説明すると、前記環状イミド系化合物を触媒とし、下記式（2）

【化8】



（式中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい）  
で表されるアルコールと、（B11）下記式（3）

【化9】

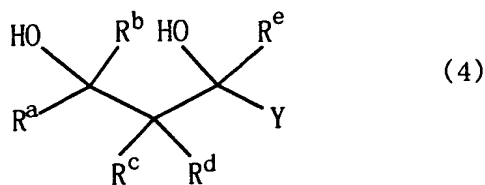


（式中、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、Yは電子吸引性基を示す。 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ 、Yは互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに環を形成してもよい）

で表される活性オレフィン及び（B41）酸素とを反応させることにより、下記式

(4)

【化 1 0】



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $Y$ は前記に同じ)

で表される 1, 3 - ジヒドロキシ化合物を得ることができる。この反応は、W O 0 0 / 3 5 8 3 5 記載の方法 (N - ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた方法) に準じて行うことができる。

【0 1 3 1】

[アルコール]

前記式 (2) 中、 $R^a$ 、 $R^b$ における有機基としては、本反応を阻害しないような有機基 (例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基) であればよく、例えば、炭化水素基、複素環式基などが挙げられる。

【0 1 3 2】

前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素数 1 ~ 2 0 程度の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基 (アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基) などが挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えば、炭素数 3 ~ 2 0 (好ましくは炭素数 3 ~ 1 5) 程度の単環の脂環式炭化水素基 (シクロアルキル基、シクロアルケニル基等) ; 橋かけ環炭化水素基などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、例えば、炭素数 6 ~ 1 4 程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。これらの炭化水素基は、種々の置換基を有していてもよい。

【0 1 3 3】

$R^a$ 、 $R^b$ における複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環、ヘテロ原



子として窒素原子を含む複素環などが挙げられる。これらの複素環式基は、置換基を有していてもよい。

## 【0134】

$R^a$ 、 $R^b$ が、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に形成する環としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロドデカン、デカリン、アダマンタン環などの3～20員（好ましくは3～15員、さらに好ましくは5～15員、特に5～8員）程度の非芳香族性炭素環（シクロアルカン環、シクロアルケン環、橋かけ炭素環）などが挙げられる。これらの環は、置換基を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。

## 【0135】

好ましい $R^a$ には、水素原子、 $C_{1-4}$ アルキル基、 $C_{6-14}$ アリール基などが含まれる。好ましい $R^b$ には、水素原子、 $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基などが含まれる。また、 $R^a$ 、 $R^b$ が互いに結合して隣接する炭素原子と共に3～15員（特に5～8員）程度の非芳香族性炭素環を形成するのも好ましい。

## 【0136】

前記式(2)で表されるアルコールとしては、前記(A1-1)における第1級若しくは第2級アルコールとして例示したアルコールなどが挙げられる。

## 【0137】

好ましいアルコールには、第2級アルコール（例えば、2-プロパノール、s-ブチルアルコールなどの脂肪族第2級アルコール；1-シクロヘキシルエタノールなどのヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基（例えば、 $C_{1-4}$ アルキル基、 $C_{6-14}$ アリール基など）と非芳香族性炭素環式基（例えば、 $C_3-15$ シクロアルキル基又はシクロアルケニル基など）とが結合している第2級アルコール；シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-アダマンタノールなどの3～15員程度の脂環式第2級アルコール；1-フェニルエタノールなどの芳香族第2級アルコール）、及び前記 $R^b$ が橋かけ環炭化水素基であるアルコールが含まれる。

## 【0138】

[活性オレフィン]

前記式(3)で表される活性オレフィンにおいて、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ における有機基としては、本反応を阻害しないような有機基(例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基)であればよく、例えば、ハロゲン原子、炭化水素基、複素環式基、置換オキシカルボニル基(アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など)、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基(N-置換又は無置換アミド基)、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基(スルホン酸基、スルフィン酸基)、硫黄酸エステル基(スルホン酸エステル基、スルフィン酸エステル基)、アシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、N-置換又は無置換アミノ基などが例示できる。前記カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基は慣用の保護基で保護されていてもよい。

## 【0139】

前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が挙げられる。炭化水素基としては、前記 $R^a$ 、 $R^b$ における炭化水素基として例示した基などが挙げられ、これらの炭化水素基は置換基を有していてもよい。前記複素環式基としては、前記 $R^a$ 、 $R^b$ における複素環式基として例示した基などが挙げられ、これらの複素環式基は置換基を有していてもよい。アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル基などの $C_{1-6}$ アルコキシカルボニル基などが含まれる。アリールオキシカルボニル基には、例えば、フェニルオキシカルボニル基などが含まれ、アラルキルオキシカルボニル基には、例えば、ベンジルオキシカルボニル基などが含まれる。また、シクロアルキルオキシカルボニル基としては、例えば、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル基などが挙げられる。

## 【0140】

置換カルバモイル基には、例えば、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル基などが含まれる。スルホン酸エステル基には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル基などのスルホン酸 $C_{1-4}$ アルキルエステル基などが含まれる。スルフィン酸エステル基には、スルフィン酸メチル、スルフィン酸エチル

基などのスルフィン酸 $C_{1-4}$ アルキルエステル基などが含まれる。アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル基などの脂肪族アシル基（例えば、 $C_{2-7}$ 脂肪族アシル基など）、ベンゾイル基などの芳香族アシル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などの炭素数1～6程度のアルコキシ基などが挙げられる。N-置換アミノ基には、例えば、N, N-ジメチルアミノ、N, N-ジエチルアミノ、ピペリジノ基などが含まれる。

## 【 0 1 4 1 】

好ましい $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ には、水素原子、炭化水素基〔例えば、 $C_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基（特に $C_{1-4}$ 脂肪族炭化水素基など）、 $C_{6-14}$ アリール基（フェニル基など）、シクロアルキル基（3～8員程度のシクロアルキル基など）、ハロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基などの $C_{1-6}$ ハロアルキル基、特に $C_{1-4}$ ハロアルキル基）など〕、複素環式基、置換オキシカルボニル基（例えば、 $C_{1-6}$ アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、カルボキシ基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基、アシル基などが含まれる。 $R^c$ 、 $R^d$ として特に好ましい基は、水素原子、 $C_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基（特に $C_{1-4}$ 脂肪族炭化水素基など）、 $C_{6-14}$ アリール基（フェニル基など）、シクロアルキル基（3～8員程度のシクロアルキル基など）、ハロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基などの $C_{1-6}$ ハロアルキル基、特に $C_{1-4}$ ハロアルキル基）など〕、置換オキシカルボニル基（例えば、 $C_{1-6}$ アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、シアノ基などである。また、特に好ましい $R^e$ には、水素原子、 $C_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基（特に $C_{1-4}$ 脂肪族炭化水素基など）などが挙げられる。

## 【 0 1 4 2 】

$R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ （ $R^c$ と $R^d$ 、 $R^c$ と $R^e$ 、 $R^d$ と $R^e$ 、又は $R^c$ と $R^d$ と $R^e$ ）が互いに結合して隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに形成する環としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキ

サン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロドデカン環などの3～20員程度の脂環式炭素環（シクロアルカン環、シクロアルケン環等）などが挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。

## 【0143】

電子吸引基Yとしては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基；ホルミル、アセチル、プロピオニル、ベンゾイル基などのアシル基；シアノ基；カルボキシル基；カルバモイル、N，N-ジメチルカルバモイル基などの置換又は無置換カルバモイル基； $-CH=N-R$ （Rは、アルキル基など）；フェニル、ナフチル基などのアリール基；ビニル、1-プロペニル、エチニル基などの1-アルケニル基又は1-アルキニル基などが挙げられる。

## 【0144】

$R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ の少なくとも1つとYとが互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに形成してもよい環には、例えば、シクロペンタジエン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環などが挙げられる。

式（3）で表される活性オレフィンの代表的な例としては、前記活性不飽和化合物（B1-1）として例示した化合物などが挙げられる。

## 【0145】

## 〔反応〕

式（2）で表されるアルコールと式（3）で表される活性オレフィン及び酸素との反応は、前記化合物（A）と化合物（B）との反応について記載した方法に従って行うことができる。

この反応では、系内で生成した式（2）で表されるアルコールに対応する1-ヒドロキシアルキルラジカルが、式（3）で表される活性オレフィンの不飽和結合を構成する2つの炭素原子のうち基Yのβ位の炭素原子を攻撃して付加するとともに、付加によりα位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、式（4）で表される1，3-ジヒドロキシ化合物が生成するものと推測される。

## 【0146】

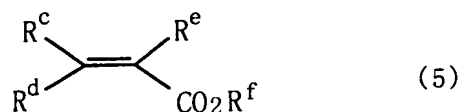
なお、反応で生成した前記式（４）で表される化合物において、Ｙがアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基などのエステル基やカルボキシル基などの場合には、後述するように、系内でさらに環化反応が進行して、前記式（６）で表されるフラノン誘導体（ $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体）が生成しうる。上記フラノン誘導体の収率は、例えば、前記助触媒の種類や量を調整したり、前記付加反応（又は、その後の酸化）の後、さらに熟成することにより向上できる。この熟成期の反応温度は付加反応の反応温度より高く設定してもよい。また、前記フラノン誘導体は、式（４）で表される化合物を単離し、例えば、溶媒に溶解させ、必要に応じて加熱することにより製造することもできる。溶媒としては、特に限定されず、後述の溶媒のほか、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール等を使用できる。この場合の反応温度は、例えば 0～150℃、好ましくは 30～100℃程度である。

【 0 1 4 7 】

## 2. $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体の製造

前記環状イミド系化合物を触媒とし、前記式（２）で表されるアルコールと、下記式（５）

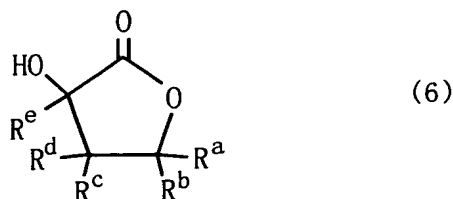
【化 1 1】



（式中、 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ 、 $\text{R}^f$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい）

で表される  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体及び（B41）酸素とを反応させることにより、下記式（６）

【化 1 2】



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ は前記に同じ)

で表される $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体を得ることができる。この反応は、W O O 0 / 3 5 8 3 5 記載の方法（N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた方法）に準じて行うことができる。

【0 1 4 8】

【アルコール】

式（2）で表されるアルコールとしては、前記1，3-ジヒドロキシ化合物の製造の場合と同様のものを使用できる。

【0 1 4 9】

【 $\alpha$ ， $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体】

前記式（5）における $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ としては、前記式（3）における $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ と同様である。 $R^f$ における有機基としては、反応を阻害しないような有機基（例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基）、例えば、炭化水素基、複素環式基などが例示できる。なお、式（5）で表される化合物が式（5）中に示されている $-CO_2R^f$ 基の他に置換オキシカルボニル基を有している場合、前記 $-CO_2R^f$ 基は環化反応に関与するものの、他の置換オキシカルボニル基はそのままの形で生成物中に残存しうるので、該他の置換オキシカルボニル基は非反応性の有機基に含まれる。

【0 1 5 0】

$R^c$ 及び $R^d$ のうち少なくとも一方が、ハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基などの電子吸引性有機基である場合には、特に高い収率で目的物である $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体を得ることができる。

## 【 0 1 5 1 】

前記  $R^f$  は、水素原子又は炭化水素基である場合が多く、例えば  $C_{1-6}$  アルキル基（特に  $C_{1-4}$  アルキル基）、 $C_{2-6}$  アルケニル基（特に  $C_{2-4}$  アルケニル基）、 $C_{6-10}$  アリール基などであるのが好ましい。

## 【 0 1 5 2 】

式（５）で表される  $\alpha$ 、 $\beta$  - 不飽和カルボン酸誘導体の代表的な例として、例えば、（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸フェニルなどの（メタ）アクリル酸エステル；クロトン酸；クロトン酸メチル、クロトン酸エチルなどのクロトン酸エステル；３－メチル－２－ブテン酸；３－メチル－２－ブテン酸メチル、３－メチル－２－ブテン酸エチルなどの３－メチル－２－ブテン酸エステル；２－ペンテン酸；２－ペンテン酸メチル、２－ペンテン酸エチルなどの２－ペンテン酸エステル；２－オクテン酸；２－オクテン酸メチル、２－オクテン酸エチルなどの２－オクテン酸エステル；桂皮酸；桂皮酸メチル、桂皮酸エチルなどの桂皮酸エステル；４，４，４－トリフルオロ－２－ブテン酸；４，４，４－トリフルオロ－２－ブテン酸メチル、４，４，４－トリフルオロ－２－ブテン酸エチルなどの４，４，４－トリフルオロ－２－ブテン酸エステル；マレイン酸；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルなどのマレイン酸エステル；フマル酸；フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチルなどのフマル酸エステル；３－シアノアクリル酸；３－シアノアクリル酸メチル、３－シアノアクリル酸エチルなどの３－シアノアクリル酸エステルなどの炭素数 2 ～ 15 程度の  $\alpha$ 、 $\beta$  - 不飽和カルボン酸又はそのエステル（ $C_{1-6}$  アルキルエステル、 $C_{2-6}$  アルケニルエステル、アリールエステルなど）などが挙げられる。

## 【 0 1 5 3 】

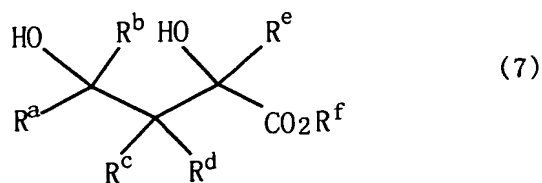
## 〔反応〕

式（２）で表されるアルコールと式（５）で表される  $\alpha$ 、 $\beta$  - 不飽和カルボン酸誘導体及び酸素との反応は、前記化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との反応について記載した方法に従って行うことができる。

## 【 0 1 5 4 】

本発明の方法では、反応中間生成物として、下記式（7）

【化13】



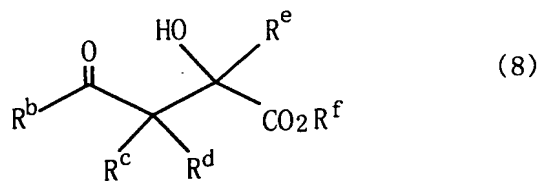
（式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$ は前記に同じ）

で表される $\alpha$ ， $\gamma$ －ジヒドロキシカルボン酸誘導体（前記式（4）で表される化合物の1種）が生成する。この化合物は、系内で生成した前記式（2）で表されるアルコールに対応する1－ヒドロキシアルキルラジカルが、式（5）で表される $\alpha$ ， $\beta$ －不飽和カルボン酸誘導体の $\beta$ 位を攻撃して付加するとともに、付加により $\alpha$ 位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより生成するものと推測される。そして、生成した式（7）で表される $\alpha$ ， $\gamma$ －ジヒドロキシカルボン酸誘導体が反応条件下で閉環することにより目的物である式（6）で表される $\alpha$ －ヒドロキシ－ $\gamma$ －ブチロラクトン誘導体が生成する。

【0155】

なお、式（2）で表されるアルコールとして、第1級アルコールを用いた場合（ $R^a$ =水素原子の場合）には、系内でアシルラジカル [ $R^bC(=O) \cdot$ ] が生成するためか、前記式（6）で表される化合物のほか、下記式（8）

【化14】



（式中、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$ は前記に同じ）

で表される $\beta$ －アシル－ $\alpha$ －ヒドロキシカルボン酸誘導体が生成する場合がある。なお、 $\alpha$ －ヒドロキシ－ $\gamma$ －ブチロラクトン誘導体は、前記のように、式（7）で表される $\alpha$ ， $\gamma$ －ジヒドロキシカルボン酸誘導体を単離し、例えば、溶媒に溶解させ、必要に応じて加熱することにより製造することもできる。



【 0 1 5 6 】

### 3. 共役不飽和化合物の製造

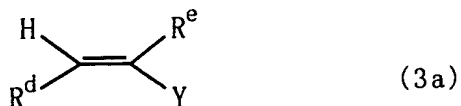
前記環状イミド系化合物を触媒とし、下記式 (2a)

【化 1 5】



(式中、 $R^i$ 、 $R^j$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^i$ 、 $R^j$ は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい) で表されるアルコールと、下記式 (3a)

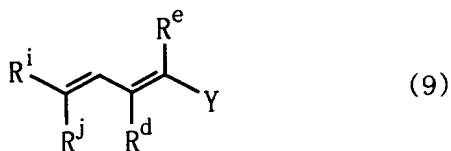
【化 1 6】



(式中、 $R^d$ 、 $R^e$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 $Y$ は電子吸引基を示す。 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $Y$ は、互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式 (9)

【化 1 7】



(式中、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^i$ 、 $R^j$ 、 $Y$ は前記に同じ)

で表される共役不飽和化合物を得ることができる。この反応は、W O O O / 3 5 8 3 5 記載の方法 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた方法) に準じて行うことができる。

【 0 1 5 7 】

前記式 (2a) 中、 $R^i$ 、 $R^j$ における有機基としては、前記  $R^a$ 、 $R^b$ における有機基と同様であり、 $R^i$ 、 $R^j$ が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する

環としては、 $R^a$ 、 $R^b$ が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環と同様のものが挙げられる。

## 【 0 1 5 8 】

好ましい $R^i$ には、水素原子、 $C_{1-4}$ アルキル基、 $C_{6-14}$ アリール基などが含まれる。好ましい $R^j$ には、水素原子、 $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基（特に $C_{1-10}$ アルキル基）、脂環式炭化水素基（ $C_{3-15}$ シクロアルキル基又はシクロアルケニル基；橋かけ環炭化水素基等）などが含まれる。また、 $R^i$ 、 $R^j$ が互いに結合して隣接する炭素原子と共に3～15員（特に5～8員）程度の非芳香族性炭素環を形成するのも好ましい。

## 【 0 1 5 9 】

前記式（2a）で表されるアルコールとしては、広範囲の第1級アルコールが挙げられる。その代表的な例として、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノールなどの炭素数2～30（好ましくは2～20、さらに好ましくは2～15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第1級アルコール；シクロペンチルメチルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコールなどの飽和又は不飽和脂環式第1級アルコール；2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコールなどの芳香族第1級アルコール；2-（2-ヒドロキシエチル）ピリジンなどの複素環式アルコールが挙げられる。

## 【 0 1 6 0 】

前記式（3a）で表される化合物は、前記式（3）で表される化合物のうち $R^c$ が水素原子である化合物に相当する。式（3a）中の $R^d$ 、 $R^e$ 、 $Y$ は前記式（3）と同様である。

## 【 0 1 6 1 】

反応は前記1，3-ジヒドロキシ化合物の製造に準じて行うことができる。なお、この反応では、前記式（9）で表される共役不飽和化合物のほか、前記式（4）に対応する化合物（式（4）において、 $R^a = R^i R^j CH$ 基、 $R^b = R^c = H$ である化合物）、及び式（3a）の化合物として $Y = CO_2 R^f$ である化合物を用いる場合には、前記式（6）に対応する化合物（式（6）において、 $R^a = R^i R^j$

CH基、 $R^b = R^c = H$ である化合物)が生成しうる。

【0162】

例えば、*n*-プロピルアルコールとアクリル酸エチルとを反応させた場合には、目的物であるソルビン酸エチルが生成するほか、条件により、式(4)に対応する2,4-ジヒドロキシヘキサン酸エチル及び式(6)に対応する4-エチル-2-ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンが生成する。

【0163】

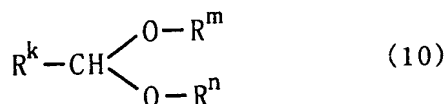
式(9)で表される共役不飽和化合物は、先ず前記式(4)に対応するジヒドロキシ化合物(式(4)において、 $R^a = R^i R^j$ CH基、 $R^b = R^c = H$ である化合物)が生成し、次いでこの化合物から2分子の水が脱離することにより生成するものと推測される。反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

【0164】

#### 4. $\beta$ -ヒドロシアセタール化合物の製造

前記環状イミド系化合物を触媒とし、下記式(10)

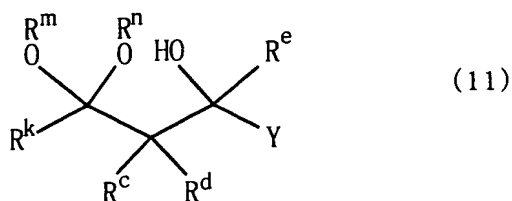
【化18】



(式中、 $R^k$ 、 $R^m$ 、 $R^n$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^m$ 、 $R^n$ は、互いに結合して、式中に示される隣接する2個の酸素原子及び炭素原子とともに環を形成していてもよい)

で表されるアセタールと、前記式(3)で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式(11)

【化19】



(式中、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^k$ 、 $R^m$ 、 $R^n$ 、 $Y$ は前記に同じ)

で表される $\beta$ -ヒドロキシアセタール化合物を製造できる。この反応は、W O O 0 / 3 5 8 3 5 記載の方法 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた方法) に準じて行うことができる。

#### 【 0 1 6 5 】

式 (10) 中、 $R^k$ 、 $R^m$ 、 $R^n$ における有機基としては、前記 $R^a$ 、 $R^b$ における有機基と同様のものが挙げられる。 $R^m$ 、 $R^n$ が互いに結合して隣接する2個の酸素原子及び炭素原子と共に形成する環としては、1, 3-ジオキソラン環、1, 3-ジオキサン環などが挙げられる。これらの環にはアルキル基やハロゲン原子などの置換基が結合していてもよい。

#### 【 0 1 6 6 】

好ましい $R^k$ には、水素原子； $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基（特に、 $C_{1-4}$ アルキル基）； $C_{3-15}$ 程度の脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基、橋かけ環炭化水素基）； $C_{6-14}$ アリール基などが含まれる。好ましい $R^m$ 、 $R^n$ としては、水素原子、 $C_{1-6}$ 脂肪族炭化水素基（特に、 $C_{1-4}$ アルキル基）、 $C_{3-10}$ 程度の脂環式炭化水素基などが挙げられる。また、 $R^m$ 、 $R^n$ が互いに結合して隣接する2個の酸素原子及び炭素原子と共に環を形成するのも好ましい。

#### 【 0 1 6 7 】

式 (10) で表されるアセタールとしては、前記 (A1-3) において酸素原子の隣接位に炭素-水素結合を有するアセタールとして例示された化合物が挙げられる。その代表的な例には、1, 3-ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、2-エチル-1, 3-ジオキソランなどの1, 3-ジオキソラン化合物；2-メチル-1, 3-ジオキサンなどの1, 3-ジオキサン化合物；アセトアルデヒドジメチルアセタールなどのジアルキルアセタール化合物等が含まれる。

#### 【 0 1 6 8 】

式 (3) で表される活性オレフィン は前記と同様である。反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

#### 【 0 1 6 9 】

なお、この反応では、先ず式 (10) で表されるアセタールに対応する 1, 1-ジ置換オキシアルキルラジカルが生成し、これが式 (3) で表される活性オレフィンの不飽和結合を構成する 2 つの炭素原子のうち基 Y の  $\beta$  位の炭素原子を攻撃して付加するとともに、付加により  $\alpha$  位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、式 (11) で表される  $\beta$ -ヒドロキシアセタール化合物が生成するものと推測される。

【0170】

# 5. ヒドロキシ化合物の製造

前記環状イミド系化合物を触媒とし、下記式 (12)

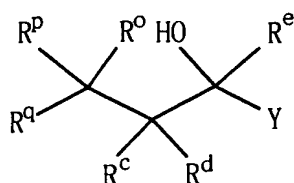
【化 2 0】



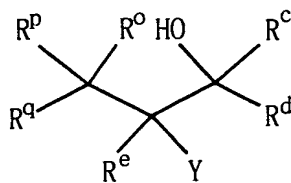
(式中、 $R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$ は、同一又は異なって、有機基を示す。 $R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$ は、互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい)

で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、前記式 (3) で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式 (13) 及び (14)

【化 2 1】



(13)



(14)

(式中、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$ 、Y は前記に同じ)

から選択された少なくとも 1 種のヒドロキシ化合物を得ることができる。この反応は、W O O 0 / 3 5 8 3 5 記載の方法 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた方法) に準じて行うことができる。

## 【 0 1 7 1 】

式 (12) 中、 $R^O$ 、 $R^P$ 、 $R^Q$ における有機基としては、前記 $R^a$ 、 $R^b$ における有機基と同様のものが挙げられる。好ましい有機基には、 $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基（特に、 $C_{1-4}$ アルキル基）、 $C_{3-15}$ 程度の脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基、橋かけ環炭化水素基）； $C_{6-14}$ アリール基などが含まれる。

## 【 0 1 7 2 】

$R^O$ 、 $R^P$ 、 $R^Q$  ( $R^O$ と $R^P$ 、 $R^P$ と $R^Q$ 、 $R^O$ と $R^Q$ 、又は $R^O$ と $R^P$ と $R^Q$ ) が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン環などの3～20員（好ましくは3～15員、さらに好ましくは5～15員、特に5～8員）程度の単環の脂環式炭素環（シクロアルカン環、シクロアルケン環）；例えば、アダマンタン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環など2～4環程度の橋かけ環式炭素環が挙げられる。これらの環は、置換基を有していてもよい。

## 【 0 1 7 3 】

$R^O$ と $R^P$ と $R^Q$ が互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環を形成する場合、式 (12) に示されるメチン炭素原子は橋頭位の炭素原子であるのが好ましい。

## 【 0 1 7 4 】

式 (12) で表されるメチン炭素原子を有する化合物としては、前記メチン炭素原子を有する化合物 (A3)、例えば、橋かけ環式化合物 (A3-1a)、環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物 (A3-1b)、メチン炭素原子を有する鎖状化合物 (A3-2) として例示された化合物が挙げられる。

## 【 0 1 7 5 】

式 (3) で表される活性オレフィン は前記と同様である。反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様

の分離手段により分離精製できる。

【 0 1 7 6 】

この反応では、式 (12) で表される化合物の該メチン炭素部位にラジカルが生成し、これが式 (3) で表される活性オレフィンの不飽和結合を構成する 2 つの炭素原子のうち基 Y の  $\beta$  位の炭素原子又は  $\alpha$  位の炭素原子を攻撃して付加するとともに、付加により  $\alpha$  位又は  $\beta$  位にそれぞれ生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、式 (13) で表されるヒドロキシ化合物又は式 (14) で表されるヒドロキシ化合物が生成するものと考えられる。

【 0 1 7 7 】

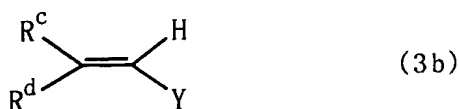
このようにして製造される式 (13) で表されるヒドロキシ化合物のうち、好ましい化合物には、 $R^o$  と  $R^p$  と  $R^q$  が互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環 (例えば、アダマンタン環など) を形成し、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$  がそれぞれ水素原子又は  $C_{1-4}$  アルキル基であり、Y がアルコキシカルボニル基 (例えば、 $C_{1-4}$  アルコキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基、アシル基 (例えば、 $C_{1-4}$  アシル基、ベンゾイル基など) 又はカルボキシル基である化合物が含まれる。このような化合物は、医薬、農薬などの精密化学品の原料や機能性高分子の原料等として有用である。

【 0 1 7 8 】

6. カルボニル化合物の製造 (1)

前記環状イミド系化合物を触媒とし、前記式 (12) で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、下記式 (3b)

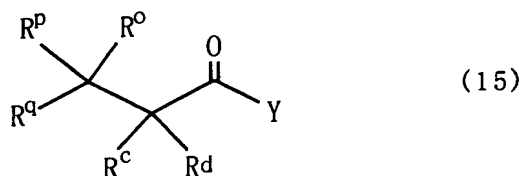
【化 2 2】



(式中、 $R^c$ 、 $R^d$  は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、Y は電子吸引基を示す。 $R^c$ 、 $R^d$ 、Y は、互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成していてもよい)

で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式 (15)

## 【化 2 3】



(式中、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$ 、 $Y$ は前記に同じ)

で表されるカルボニル化合物を得ることができる。この反応は、W O O O / 3 5 8 3 5 記載の方法（N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた方法）に準じて行うことができる。

## 【0 1 7 9】

この方法は、前記ヒドロキシ化合物の製造において、式（3）で表される活性オレフィンとして $R^e$ が水素原子である化合物を用いた場合に相当する。この場合には、前記式（13）に相当する化合物（ $R^e = H$ ）及び／又は式（14）に相当する化合物（ $R^e = H$ ）の代わりに、又は前記化合物に加えて、式（15）で表されるカルボニル化合物が生成する。両化合物の生成比率は、例えば、反応温度、触媒量、助触媒（金属化合物）の種類などの反応条件を適宜選択することにより調整できる。

## 【0 1 8 0】

式（15）で表されるカルボニル化合物は、式（13）に相当する化合物（ $R^e = H$ ）が系内でさらに酸化されて生成するものと考えられる。

## 【0 1 8 1】

こうして製造される式（15）で表されるカルボニル化合物のうち、好ましい化合物には、 $R^o$ と $R^p$ と $R^q$ が互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環（例えば、アダマンタン環など）を形成し、 $R^c$ 、 $R^d$ がそれぞれ水素原子又は $C_{1-4}$ アルキル基であり、 $Y$ がアルコキシカルボニル基（例えば、 $C_{1-4}$ アルコキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基、アシル基（例えば、 $C_{1-4}$ アシル基、ベンゾイル基など）又はカルボキシル基である化合物が含まれる。このような化合物は、医薬、農薬などの精密化学品の原料や機能性高分子の原料等として有用である。

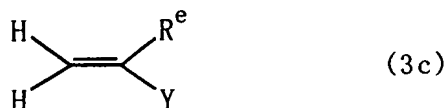


## 【 0 1 8 2 】

## 7. 電子吸引基含有化合物の製造

前記環状イミド系化合物を触媒とし、前記式 (12) で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、下記式 (3c)

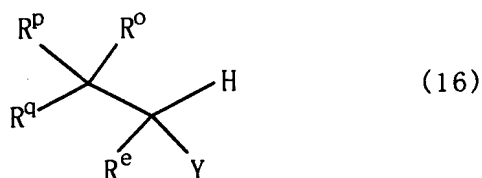
## 【化 2 4】



(式中、 $\text{R}^e$ は水素原子又は有機基を示し、 $\text{Y}$ は電子吸引基を示す)

で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式 (16)

## 【化 2 5】



(式中、 $\text{R}^e$ 、 $\text{R}^o$ 、 $\text{R}^p$ 、 $\text{R}^q$ 、 $\text{Y}$ は前記に同じ)

で表される電子吸引基含有化合物を得ることができる。この反応は、W O O 0 / 3 5 8 3 5 記載の方法 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた方法) に準じて行うことができる。

## 【 0 1 8 3 】

この方法は、前記ヒドロキシ化合物の製造において、式 (3) で表される活性オレフィンとして $\text{R}^c$ 及び $\text{R}^d$ が水素原子である化合物を用いた場合に相当する。この場合には、前記式 (13) に相当する化合物 ( $\text{R}^c = \text{R}^d = \text{H}$ )、前記式 (14) に相当する化合物 ( $\text{R}^c = \text{R}^d = \text{H}$ )、前記式 (15) に相当する化合物 ( $\text{R}^c = \text{R}^d = \text{H}$ 、 $\text{R}^e = \text{H}$ の場合のみ) の代わりに、又は前記化合物に加えて、式 (16) で表される化合物が生成する。前記各化合物の生成比率は、例えば、反応温度、触媒量、助触媒 (金属化合物) の種類などの反応条件を適宜選択することにより調整できる。

## 【 0 1 8 4 】

式 (16) で表される化合物は、式 (14) に相当する化合物 ( $R^c = R^d = H$ ) のメチロール基が系内でさらに酸化されてカルボキシル基となり、これが脱炭酸することにより生成するものと考えられる。

## 【 0 1 8 5 】

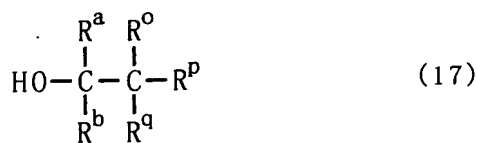
こうして製造される式 (16) で表されるカルボニル化合物のうち、好ましい化合物には、 $R^o$ と $R^p$ と $R^q$ が互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環 (例えば、アダマンタン環など) を形成し、 $R^e$ が水素原子又は $C_{1-4}$ アルキル基であり、 $Y$ がアルコキシカルボニル基 (例えば、 $C_{1-4}$ アルコキシカルボニル基)、アリアルオキシカルボニル基、アシル基 (例えば、 $C_{1-4}$ アシル基、ベンゾイル基など) 又はカルボキシル基である化合物が含まれる。このような化合物は、医薬、農薬などの精密化学品の原料や機能性高分子の原料等として有用である。

## 【 0 1 8 6 】

## 8. アルコールの製造

前記環状イミド系化合物を触媒とし、必要に応じて酸素の存在下、前記式 (2) で表されるアルコールと前記式 (12) で表されるメチン炭素原子を有する化合物とを反応させることにより、下記式 (17)

## 【化 2 6】



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$ 、 $Y$ は前記に同じ)

で表されるアルコールを得ることができる。この反応は、W O O O / 3 5 8 3 5 記載の方法 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた方法) に準じて行うことができる。

## 【 0 1 8 7 】

式 (2) で表されるアルコールとしては、前記 1, 3-ジヒドロキシ化合物の製造の場合と同様のものを使用できる。また、式 (12) で表されるメチン炭素原子を有する化合物としては、前記ヒドロキシ化合物の製造の場合と同様の化合物

を用いることができる。なお、この方法では、式 (12) で表されるメチン炭素原子を有する化合物は、ラジカル捕捉性化合物 (B2) として機能すると考えられる。

## 【 0 1 8 8 】

反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

## 【 0 1 8 9 】

この反応では、系内で生成した式 (2) のアルコールに対応する 1-ヒドロキシアルキルラジカルが、式 (12) で表される化合物のメチン炭素原子を攻撃することにより、式 (17) で表されるアルコールが生成するものと考えられる。

## 【 0 1 9 0 】

## 9. カップリング生成物の製造

前記環状イミド系化合物を触媒とし、必要に応じて酸素の存在下、下記式 (12a)

## 【 化 2 7 】



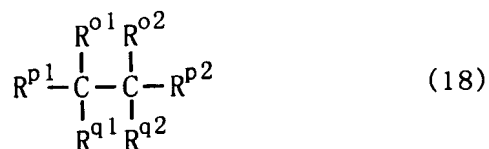
(式中、 $R^{o1}$ 、 $R^{p1}$ 、 $R^{q1}$ は、同一又は異なって、有機基を示す。 $R^{o1}$ 、 $R^{p1}$ 、 $R^{q1}$ は互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい) で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、下記式 (12b)

## 【 化 2 8 】



(式中、 $R^{o2}$ 、 $R^{p2}$ 、 $R^{q2}$ は、同一又は異なって、有機基を示す。 $R^{o2}$ 、 $R^{p2}$ 、 $R^{q2}$ は互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい) で表されるメチン炭素原子を有する化合物とを反応させることにより、下記式 (18)

【化 2 9】



(式中、 $R^{o1}$ 、 $R^{p1}$ 、 $R^{q1}$ 、 $R^{o2}$ 、 $R^{p2}$ 、 $R^{q2}$ は前記に同じ)

で表されるカップリング生成物（炭化水素類）を得ることができる。この反応は、WO 0 0 / 3 5 8 3 5 記載の方法（N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた方法）に準じて行うことができる。

【0 1 9 1】

式 (12a) 及び式 (12b) 中、 $R^{o1}$ 、 $R^{p1}$ 、 $R^{q1}$ 、 $R^{o2}$ 、 $R^{p2}$ 、 $R^{q2}$ における有機基及び好ましい有機基としては、前記 $R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$ の場合と同様のものが挙げられる。また、 $R^{o1}$ 、 $R^{p1}$ 、 $R^{q1}$ （ $R^{o1}$ と $R^{p1}$ 、 $R^{p1}$ と $R^{q1}$ 、 $R^{o1}$ と $R^{q1}$ 、又は $R^{o1}$ と $R^{p1}$ と $R^{q1}$ ）が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環、 $R^{o2}$ 、 $R^{p2}$ 、 $R^{q2}$ （ $R^{o2}$ と $R^{p2}$ 、 $R^{p2}$ と $R^{q2}$ 、 $R^{o2}$ と $R^{q2}$ 、又は $R^{o2}$ と $R^{p2}$ と $R^{q2}$ ）が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環としては、前記 $R^o$ 、 $R^p$ 、 $R^q$ が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環と同様のものが挙げられる。

【0 1 9 2】

式 (12a)、式 (12b) で表されるメチン炭素原子を有する化合物としては、前記メチン炭素原子を有する化合物 (A3)、例えば、橋かけ環式化合物 (A3-1a)、環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物 (A3-1b)、メチン炭素原子を有する鎖状化合物 (A3-2) として例示された化合物が挙げられる。式 (12a) で表される化合物と式 (12b) で表される化合物は同一の化合物であってもよく、異なる化合物であってもよい。

【0 1 9 3】

反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

【0 1 9 4】

この反応では、式 (12a) で表される化合物の該メチン炭素部位にラジカルが

生成し、これが式 (12b) で表される化合物のメチン炭素原子を攻撃することにより、前記式 (18) で表されるカップリング生成物が生成するものと考えられる。

【0195】

10. カルボニル化合物の製造 (2)

前記環状イミド系化合物を触媒とし、必要に応じて酸素の存在下、下記式 (19)

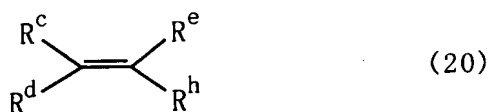
【化30】



(式中、 $R^g$ は水素原子又は有機基を示す)

で表されるアルデヒドと、下記式 (20)

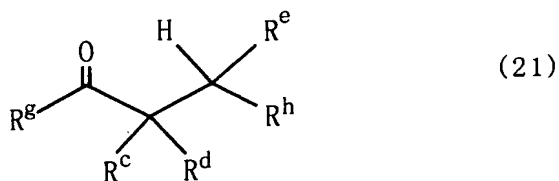
【化31】



(式中、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^h$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^h$ は、互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素とともに環を形成していてもよい)

で表されるオレフィン類とを反応させることにより、下記式 (21)

【化32】



(式中、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^h$ 、 $R^g$ は前記に同じ)

で表されるカルボニル化合物を得ることができる。

【0196】

式 (19) 中、 $R^g$ における有機基としては、前記  $R^a$ 、 $R^b$ における有機基と同

様のものが挙げられる。式 (19) で表されるアルデヒドとしては、前記カルボニル基含有化合物 (A2-1) において例示したアルデヒドなどを使用できる。

## 【 0 1 9 7 】

式 (20) 中、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$  は前記と同様であり、 $R^h$  における有機基は、前記  $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$  と同様である。式 (20) で表されるオレフィン類としては、例えば、前記非活性オレフィン (B1-6)、活性不飽和化合物 (B1-1) として例示した化合物などを使用できる。

## 【 0 1 9 8 】

反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

## 【 0 1 9 9 】

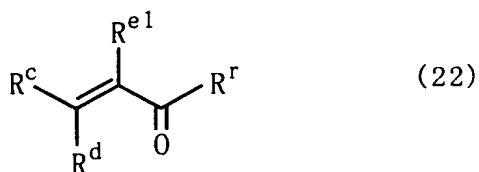
この反応では、式 (19) で表される化合物から対応するアシルラジカルが生成し、これが式 (20) で表される化合物の二重結合を構成する炭素原子を攻撃することにより、前記式 (21) で表されるカルボニル化合物が生成するものと考えられる。

## 【 0 2 0 0 】

11.  $\beta$ -アシルオキシカルボン酸又は  $\beta$ -アシルオキシケトンの製造

前記環状イミド系化合物を触媒とし、酸素の存在下、前記式 (2) で表されるアルコールと、下記式 (22)

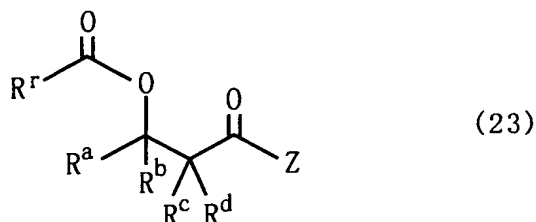
## 【化 3 3】



(式中、 $R^c$ 、 $R^d$  は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 $R^{e1}$ 、 $R^r$  は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示す。 $R^c$ 、 $R^d$  は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表される  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物とを反応させることにより、下記式 (23)

## 【化 3 4】



(式中、Zは、前記式(22)において $R^{e1}$ が水素原子である場合にはヒドロキシル基を示し、 $R^{e1}$ が炭化水素基又は複素環式基である場合には該 $R^{e1}$ を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^r$ は前記に同じ)

で表される $\beta$ -アシルオキシカルボン酸又は $\beta$ -アシルオキシケトンが生成する  
[特願2000-648号(N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例)参照]。

## 【0201】

有機基、炭化水素基、複素環式基、 $R^c$ 及び $R^d$ が隣接する炭素原子と共に形成する環としては、前記と同様の基が挙げられる。

## 【0202】

この反応では、例えば、2-プロパノールとメチルビニルケトンとを反応させることにより、3-アセトキシ-3-メチルブタン酸が得られる。また、2-プロパノールとアクロレインとを反応させることにより、3-ホルミルオキシ-3-メチルブタン酸が得られる。

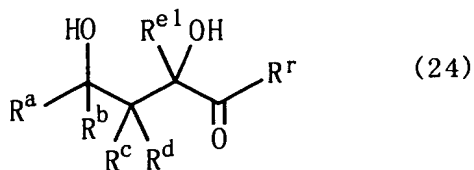
## 【0203】

反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

## 【0204】

この反応では、系内で生成した前記式(2)で表されるアルコールに対応する1-ヒドロキシアルキルラジカルが、式(22)で表される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物の $\beta$ 位を攻撃して付加するとともに、付加により $\alpha$ 位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、下記式(24)

## 【化 3 5】



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^{e1}$ 、 $R^r$ は前記に同じ)

で表される $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジヒドロキシカルボニル化合物が生成し、さらにアシル基( $R^rC=O$ 基)の転位と該アシル基が結合していた炭素原子の酸化とを伴って、目的物である式(23)で表される $\beta$ -アシルオキシカルボン酸又は $\beta$ -アシルオキシケトンが生成するものと推測される。なお、前記式(22)において $R^{e1}$ が水素原子である $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物を原料として用いた場合には、対応する $\beta$ -アシルオキシカルボン酸が生成し、 $R^{e1}$ が炭化水素基又は複素環式基である $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物を原料として用いた場合には、対応する $\beta$ -アシルオキシケトンが生成する。

## 【0 2 0 5】

## 12. ポリアクリルアミド系重合体の製造

前記環状イミド系化合物触媒と前記ラジカルを生成可能な化合物(A)の存在下では、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アミド類が温和な条件下で重合して、対応するポリアクリルアミド系重合体を得られる〔特願2000-345822号(N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例)参照〕。

前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アミド類の代表的な例として、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、クロトン酸アミド等が挙げられる。

反応温度は、原料の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、0~150℃、好ましくは10~100℃程度である。反応温度を調整することにより、ポリマーの分子量をコントロールすることができる。反応生成物は、例えば、沈殿、再沈殿等により分離精製できる。

## 【0 2 0 6】



## 13. 酸素原子含有基を含む有機化合物の製造

前記環状イミド系化合物を触媒とし、前記ラジカルを生成可能な化合物（A）と、酸素原子含有反応剤（B4）とを反応させることにより、酸素原子含有基を含む有機化合物を製造することができる。

## 【0207】

この反応は溶媒の存在下又は不存在下で行われる。溶媒としては前記の溶媒を使用できる。前記環状イミド系化合物触媒の使用量は、化合物（A）1モルに対して、例えば0.000001～1モル、好ましくは0.00001～0.5モル、さらに好ましくは0.0001～0.4モルであり、0.001～0.3モル程度である場合が多い。この反応では、前記金属化合物（例えば、バナジウム化合物、モリブデン化合物、マンガン化合物、コバルト化合物など）等の助触媒を併用すると、反応が著しく促進される場合が多い。

## 【0208】

酸素原子含有反応剤（B4）は、ガス状の場合、例えば、窒素やアルゴンなどの不活性ガスで希釈して用いてもよい。また、酸素原子含有反応剤（B4）は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上の酸素原子含有反応剤（B4）を併用することにより、分子内に、例えば、ヒドロキシル基、オキシ基、カルボキシル基、ニトロ基、スルホン酸基などから選択された2種以上の異種官能基を導入することができる。なお、この場合、2種以上の酸素原子含有反応剤（B4）を同時に用いてもよく、逐次的に用いてもよい。

## 【0209】

酸素原子含有反応剤（B4）の使用量は、その種類により異なり、反応性や操作性等を考慮して適宜選択できる。例えば、酸素原子含有反応剤（B4）として酸素（B4-1）を用いる場合、酸素の使用量は、化合物（A）1モルに対して0.5モル以上（例えば、1モル以上）、好ましくは1～100モル、さらに好ましくは2～50モル程度である。化合物（A）に対して過剰モルの酸素を使用する場合が多い。

## 【0210】

酸素原子含有反応剤（B4）として一酸化炭素（B4-2）と酸素（B4-1）を併用す

る場合、化合物（A）1モルに対して1モル以上（例えば、1～100モル程度）の一酸化炭素と0.5モル以上（例えば、0.5～50モル程度）の酸素を用いることが多い。この場合、一酸化炭素と酸素の割合は、一酸化炭素／酸素（モル比）＝1／99～99.99／0.01、好ましくは10／90～99／1程度である。

## 【0211】

酸素原子含有反応剤（B4）として窒素酸化物（B4-3）を用いる場合、該窒素酸化物の使用量は、窒素酸化物の種類や化合物（A）の種類等に応じて適宜選択でき、化合物（A）1モルに対して1モル以上であってもよく、1モル未満であってもよい。なお、窒素酸化物（例えば、二酸化窒素等）の使用量を、化合物（A）1モルに対して1モル未満（例えば、0.0001モル以上1モル未満）、好ましくは0.001～0.8モル、さらに好ましくは0.005～0.25モル程度とすると、窒素酸化物の転化率及び反応の選択性が大幅に向上する。

## 【0212】

二酸化窒素（ $\text{NO}_2$ ）と酸素とを組み合わせると、ニトロ化反応などの反応速度が大きく向上する。この場合、酸素の使用量は、二酸化窒素1モルに対して0.5モル以上（例えば、1モル以上）、好ましくは1～100モル、さらに好ましくは2～50モル程度である。

## 【0213】

酸素原子含有反応剤として硫黄酸化物（B4-4）を用いる場合、該硫黄酸化物の使用量は、硫黄酸化物の種類や化合物（A）の種類等に応じて適宜選択できるが、一般には、化合物（A）1モルに対して1～50モル、好ましくは1.5～30モル程度の範囲から選択できる。硫黄酸化物の大過剰雰囲気下で反応を行ってもよい。また、硫黄酸化物（例えば、二酸化硫黄）と酸素とを併用する場合、その割合は、例えば、前者／後者（モル比）＝10／90～90／10、さらに好ましくは前者／後者（モル比）＝30／70～70／30程度である。

## 【0214】

反応温度は、化合物（A）や酸素原子含有反応剤の種類等に応じて適宜に選択できる。例えば、酸素原子含有ガスとして酸素（B4-1）を用いる場合には、反応

温度は 0 ～ 3 0 0 ℃、好ましくは 2 0 ～ 2 5 0 ℃程度である。

【 0 2 1 5 】

酸素原子含有反応剤として一酸化炭素 (B4-2) と酸素 (B4-1) とを用いる場合には、反応温度は、例えば 0 ～ 2 0 0 ℃程度、好ましくは 1 0 ～ 1 5 0 ℃程度である。また、酸素原子含有反応剤として窒素酸化物 (B4-3) 又は硫黄酸化物 (B4-4) を用いる場合 (酸素を併用する場合も含む) の反応温度は、例えば 0 ～ 1 5 0 ℃程度、好ましくは 1 0 ～ 1 2 5 ℃程度である。反応圧力は、常圧、加圧下の何れであってもよい。加圧下で行う場合には、通常、0. 1 ～ 1 0 M P a、好ましくは 0. 2 ～ 7 M P a 程度である。反応は、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。

【 0 2 1 6 】

反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、吸着、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段やこれらを組み合わせることにより分離精製できる。

【 0 2 1 7 】

この方法によれば、温和な条件下、酸素原子含有ガスの種類に応じた反応生成物を収率よく得ることができる。

【 0 2 1 8 】

より具体的には、酸素原子含有反応剤として酸素 (B4-1) を用いた場合には、酸化反応が進行して対応する酸化生成物が得られる [特開平 8 - 3 8 9 0 9 号公報、特開平 9 - 3 2 7 6 2 6 号公報、特開平 1 0 - 2 8 6 4 6 7 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 1 9 6 5 0 号公報 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例) 参照]。例えば、化合物 (A) として前記ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有するヘテロ原子含有化合物 (A1) を用いると、該ヘテロ原子の隣接位の炭素原子が酸化される。例えば、第 1 級アルコールからは対応するアルデヒド又はカルボン酸が生成し、第 2 級アルコールからは対応するケトンなどが生成する。また、1, 3-ジオールからは対応するヒドロキシケトン、1, 2-ジオールからは酸化開裂により対応するカルボン酸を得ることができる [特開 2 0 0 0 - 2 1 2 1 1 6 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 1 9 6 5 2 号公報 (N-ヒドロキシフタルイ

ミド触媒等を用いた例) 参照]。さらに、エーテルから対応するエステル又は酸無水物を得ることできる [特開平10-316610号公報 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例) 参照]。さらにまた、第1級又は第2級アルコールから過酸化水素を生成させることもできる [W000/46145 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例) 参照]。

## 【0219】

化合物(A)として炭素-ヘテロ原子二重結合を有する化合物(A2)を用いた場合には、ヘテロ原子の種類等に応じた酸化反応生成物が得られる。例えば、ケトン類を酸化すると、開裂してカルボン酸等が生成し、例えばシクロヘキサノンなどの環状ケトン類からは、アジピン酸などのジカルボン酸が得られる。また、第2級アルコール(例えばベンズヒドロール等)などのヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有するヘテロ原子含有化合物(A1)等を共反応剤(共酸化剤)として用いると、温和な条件下でバイヤービリガー型の反応が進行して、環状ケトン類からは対応するラクトン類を、鎖状ケトン類からは対応するエステルをそれぞれ収率よく得ることができる [W099/50204 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例) 参照]。また、アルデヒド類からは対応するカルボン酸が生成する。

## 【0220】

また、化合物(A)としてメチン炭素原子を有する化合物(A3)を用いると、メチン炭素にヒドロキシル基が導入されたアルコール誘導体を高い収率で得ることができる。例えば、アダマンタンなどの橋かけ環式炭化水素類(A3-1a)を酸化すると、橋頭位にヒドロキシル基が導入されたアルコール誘導体、例えば、1-アダマンタノール、1,3-アダマンタンジオール及び1,3,5-アダマンタントリオールを高い選択率で得ることができる。イソブタンなどのメチン炭素原子を有する鎖状化合物(A3-2)からは、t-ブタノールなどの第3級アルコールを高い収率で得ることができる [特開平10-310543号公報 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例) 参照]。

## 【0221】

化合物(A)として不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物(A4

）を用いると、不飽和結合の隣接位が効率よく酸化されて、アルコールやカルボン酸、ケトンなどが生成する。例えば、不飽和結合の隣接位にメチル基を有する化合物からは、第 1 級アルコール類又はカルボン酸類を高い収率で得ることができる〔特開平 8 - 3 8 9 0 9 号公報、特開平 9 - 3 2 7 6 2 6 号公報、特開平 1 1 - 1 0 6 3 7 7 号公報（N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例）参照〕。また、不飽和結合の隣接位にメチレン基やメチン基を有する化合物からは、反応条件に応じて、第 2 級若しくは第 3 級アルコール、ケトン又はカルボン酸を収率よく得ることができる。

## 【 0 2 2 2 】

より具体的には、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基（ヒドロキシアルキル基、ホルミル基、ホルミルアルキル基、又はオキシ基を有するアルキル基）が結合している芳香族化合物からは、前記アルキル基又はその低次酸化基が酸化され、芳香環にカルボキシル基が結合した芳香族カルボン酸が生成する。例えば、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ベンズアルデヒド、これらの混合物からは安息香酸；p-キシレン、p-イソプロピルトルエン、p-ジイソプロピルベンゼン、p-トルアルデヒド、p-トルイル酸、p-カルボキシベンズアルデヒド、これらの混合物からはテレフタル酸；p-ソイドクメン、ジメチルベンズアルデヒド、ジメチル安息香酸、これらの混合物からはトリメリット酸；デュレン、トリメチルベンズアルデヒド、トリメチル安息香酸、これらの混合物からはピロメリット酸；3-メチルキノリン等からは3-キノリンカルボン酸がそれぞれ収率よく得られる。β-ピコリンからはニコチン酸が得られる。

## 【 0 2 2 3 】

また、例えば、炭素-炭素二重結合の隣接位にメチレン基を有する化合物からは、第 2 級アルコール類又はケトン類を得ることができる。この場合、酢酸コバルト（II）や硝酸コバルト（II）などの  $pK_a$  8.0 以下の酸のコバルト（II）塩を助触媒として用いると、前記メチレン基の炭素原子にオキシ基が導入された対応する共役不飽和カルボニル化合物が高い収率で得られる。より具体的には、バレンセンからヌートカトンを高収率で得ることができる。

## 【 0 2 2 4 】

化合物（A）として非芳香族性環状炭化水素（A5）を用いると、環を構成する炭素原子にヒドロキシ基又はオキシ基が導入されたアルコール又はケトン、又は反応条件により、環が酸化的に開裂して対応するジカルボン酸が生成する。例えば、シクロヘキサンからは、条件を適宜選択することにより、シクロヘキシルアルコール、シクロヘキサノン又はアジピン酸を選択性良く得ることができる。また、シクロヘキサン等のシクロアルカンから、ビス（1-ヒドロキシシクロヘキシル）ペルオキシド等のビス（1-ヒドロキシシクロアルキル）ペルオキシドが得られる〔特願2000-345824号（N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例）参照〕。さらに、強酸を助触媒として用いることにより、アダマンタンからアダマンタノンを収率良く得ることができる〔特開平10-309469号公報（N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例）参照〕。

## 【0225】

化合物（A）として共役化合物（A6）を用いると、その構造により各種化合物が生成する。例えば、共役ジエン類の酸化によりアルケンジオールなどが生成する。具体的には、ブタジエンを酸化すると、2-ブテン-1,4-ジオール、1-ブテン-3,4-ジオールなどが得られる。 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和二トリルや $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体を酸化すると、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和結合部位が選択的に酸化されて、前記不飽和結合が単結合となり、且つ $\beta$ 位が、ホルミル基、アセタール基（アルコール存在下で反応させた場合）又はアシルオキシ基（カルボン酸存在下で反応させた場合）に変換される化合物が得られる。より具体的には、例えば、メタノールの存在下で、アクリロニトリル及びアクリル酸メチルを酸化すると、それぞれ、3,3-ジメトキシプロピオニトリル及び3,3-ジメトキシプロピオン酸メチルが生成する。

## 【0226】

化合物（A）としてアミン類（A7）を用いると、対応するシッフ塩基、オキシムなどが生成する。また、化合物（A）として芳香族化合物（A8）を用いる場合、不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物（例えばフルオレン等）（A4）などを共反応剤（共酸化剤）として共存させると、対応するキノン類が収率良く生成する〔特開平11-226416号公報、特開平11-228484

号公報（N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例）参照]。また、直鎖状アルカン（A9）からはアルコールやケトンなどが生成する。

## 【 0 2 2 7 】

さらに、化合物（A）としてオレフィン類（A10）を用いる場合、対応するエポキシ化合物を得ることができる〔特開平 1 1 - 4 9 7 6 4 号公報、W O 9 9 / 5 0 2 0 4（N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例）参照]。特に、第 2 級アルコールなどのヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有するヘテロ原子含有化合物（A1）や不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物（A4）などを共反応剤（共酸化剤）として共存させると、温和な条件下でエポキシ化反応が進行して、対応するエポキシドを収率よく得ることができる。

## 【 0 2 2 8 】

また、前記イミド系化合物触媒の存在下、シクロアルカン、シクロアルカノール及びシクロアルカノンから選択された少なくとも 1 種の化合物と酸素原子含有反応剤としての酸素（B4-1）とアンモニアとを反応させると、対応するラクタムが生成する〔特願 2 0 0 0 - 3 4 5 8 2 3 号（N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例）参照]。より具体的には、前記触媒の存在下、シクロヘキサン、シクロヘキサノール及びシクロヘキサノンから選択された少なくとも 1 種の化合物と酸素とアンモニアとを反応させると、ε-カプロラクタムが得られる。

## 【 0 2 2 9 】

酸素原子含有反応剤として一酸化炭素（B4-2）と酸素（B4-1）とを用いた場合には、カルボキシル化反応が円滑に進行し、対応するカルボン酸を収率よく得ることができる〔特開平 1 1 - 2 3 9 7 3 0 号公報（N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例）参照]。例えば、化合物（A）としてメチン炭素原子を有する化合物（A3）を用いた場合には、該メチン炭素原子にカルボキシル基が導入され、不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物（A4）では、該炭素-水素結合に係る炭素原子にカルボキシル基が導入される。また、シクロヘキサンなどの非芳香族性環状炭化水素（A5）からは、環を構成する炭素原子にカルボキシル基が結合したカルボン酸が生成する。

## 【 0 2 3 0 】

酸素原子含有反応剤として窒素酸化物 (B4-3) を用いた場合には、主にニトロ化反応が進行し、対応するニトロ化合物等が得られる [特開平 1 1 - 2 3 9 7 3 0 号公報 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例) 参照]。例えば、化合物 (A) としてメチン炭素原子を有する化合物 (A3) を用いると、該メチン炭素原子がニトロ化され、不飽和結合の隣接位に炭素-水素結合を有する化合物 (A4) を用いると、該炭素-水素結合に係る炭素原子がニトロ化される。また、シクロヘキサンなどの非芳香族性環状炭化水素 (A5) からは、環を構成する炭素原子にニトロ基が結合した対応する環状ニトロ化合物が生成し、さらにはヘキサンなどの直鎖状アルカン (A9) であっても、対応するニトロアルカンが生成する。

酸素原子含有反応剤として二酸化窒素を用いる場合、基質を二酸化窒素に対して過剰量用いると、ニトロ化反応が効率よく進行する [特願平 1 1 - 1 3 6 3 3 9 号 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例) 参照]。

## 【 0 2 3 1 】

なお、化合物 (A) として芳香族性環の隣接位 (いわゆるベンジル位) にメチル基を有する化合物 (例えば、トルエン) を用いると、該メチル基の炭素原子にニトロ基が導入されるが、条件により、該メチル基がホルミル化された対応する芳香族アルデヒド (例えば、ベンズアルデヒド) や、芳香族性環にニトロ基が導入された化合物が生成する場合がある。さらに、芳香族性環の隣接位にメチレン基を有する化合物 (例えば、エチルベンゼン) を基質として用いると、該メチレン基がニトロ化されたニトロ化合物 (例えば、 $\alpha$ -ニトロエチルベンゼン) が生成するとともに、反応条件により、該メチレン基がオキシム化されたオキシム化合物 (例えば、アセトフェノンオキシム) が生成する場合がある。

## 【 0 2 3 2 】

酸素原子含有反応剤として一酸化窒素を用いると、エーテルから、エーテル結合が開裂して生成した、対応するアルデヒドなどを得ることができる [特開平 1 1 - 3 1 5 0 3 6 号公報、特願平 1 1 - 2 5 4 9 7 7 号 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例) 参照]。例えば、フタランからフタルアルデヒドを高い収率で得ることができる。また、酸素原子含有反応剤として一酸化窒素を用いると、シクロアルカンから対応するシクロアルカノンオキシムが得られる [特願



2 0 0 0 - 1 5 7 3 5 6 号 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例) 参照]。例えば、シクロヘキサンからシクロヘキサノンオキシムが生成する。

#### 【 0 2 3 3 】

前記イミド系化合物触媒とハロゲン (塩素等) 又はベックマン転位触媒の存在下で、メチレン基を有する鎖状又は環状化合物と一酸化窒素等の窒素酸化物とを反応させると、対応するアミド又はラクタムが生成する [特願平 1 1 - 3 7 2 1 7 7 号 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例) 参照]。例えば、シクロヘキサンから  $\epsilon$ -カプロラクタムが得られる。

#### 【 0 2 3 4 】

酸素原子含有反応剤として前記硝酸類を用いると、前記窒素酸化物 (B4-3) を用いた場合と同様、主にニトロ化反応が進行し、対応するニトロ化合物等が得られる [特願 2 0 0 0 - 5 8 0 5 4 号 (N-ヒドロキシフタルイミド触媒等を用いた例) 参照]。例えば、基質として前記不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物 (A4) を用いると、該炭素-水素結合に係る炭素原子がニトロ化される。また、基質としてメチン炭素原子を有する化合物 (A3) を用いると、該メチン炭素原子がニトロ化される。さらに、基質として非芳香族性環状炭化水素 (A5) を用いると、環を構成する炭素原子にニトロ基が導入され、例えば、シクロヘキサンなどのシクロアルカン類からは対応するニトロシクロアルカン類が生成する。また、ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有する非芳香族性複素環化合物では、該炭素-水素結合に係る炭素原子がニトロ化され、ヘキサンなどの直鎖状アルカン (A9) からは対応するニトロアルカンが生成する。

#### 【 0 2 3 5 】

この反応では、前記環状イミド系化合物と硝酸類とが反応してイミドN-オキシラジカルが生成し、これが基質から水素原子を引き抜いてラジカルを生成させ、このラジカルに、系中で生成した二酸化窒素が付加して、対応するニトロ化合物が生成するものと考えられる。

#### 【 0 2 3 6 】

酸素原子含有反応剤として硫黄酸化物 (B4-4) を用いた場合には、スルホン化やスルフィン化反応が進行し、対応する有機硫黄酸又はその塩が得られる。例え

ば、化合物（A）としてメチン炭素原子を有する化合物（A3）を用いると、該メチン炭素原子に硫黄酸基が導入され、不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物（A4）を用いると、該炭素－水素結合に係る炭素原子に硫黄酸基（スルホン酸基、スルフィン酸基等）が導入される。また、シクロヘキサンなどの非芳香族性環状炭化水素（A5）からは、環を構成する炭素原子に硫黄酸基が結合した有機硫黄酸が生成する。生成した有機硫黄酸は、慣用の方法、例えば、水などの適当な溶媒中で、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属炭酸塩、アミン類、チオ尿素類、イソチオ尿素類などと反応させることにより、対応する有機硫黄酸塩に変換できる。

## 【 0 2 3 7 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、無溶媒下や低極性溶媒中の反応であっても、温和な条件下、付加又は置換反応等により、ヒドロキシル基、オキシ基、カルボキシル基、ニトロ基、スルホン酸基などの酸素原子含有基を有する有機化合物や、炭素－炭素結合生成物、又はそれらの誘導体（環化誘導体など）を高い収率で製造できる。また、無溶媒下又は非極性溶媒中であっても、基質に酸素原子含有基を円滑に導入できる。

## 【 0 2 3 8 】

本発明の触媒は、安定性に優れ、触媒活性を長時間維持できる。また、ラジカル反応において、少量で高い触媒活性を示す。

## 【 0 2 3 9 】

## 【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、反応生成物の同定は、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどにより行った。

## 【 0 2 4 0 】

## 調製例 1

攪拌機、温度計及び滴下ロートを備えた 3 L フラスコに、トリメリット酸無水

物クロライド（4-クロロカルボニル無水フタル酸）110 g（522.39ミリモル）、1,4-ジオキサン770 gを入れ、窒素雰囲気下、室温にて攪拌し、これに、1-ドデカノール92.70 g（497.52ミリモル）、ピリジン41.32 g（522.39ミリモル）、1,4-ジオキサン370 gの混合物を1時間かけて滴下した。さらに室温にて5時間攪拌した後、純水570 gを30分かけて滴下した。反応系で析出していたピリジン・塩酸塩が溶解し、目的物である4-ドデシルオキシカルボニル無水フタル酸の結晶が析出した。これをさらに1時間攪拌し、析出物を濾過して純水にて洗浄した後、減圧下50℃で乾燥することにより、4-ドデシルオキシカルボニル無水フタル酸145.26 g（402.99ミリモル）を白色粉末として得た。収率は1-ドデカノール基準で80.1%、トリメリット酸無水物クロライド基準で77.1%であった。

〔4-ドデシルオキシカルボニル無水フタル酸のスペクトルデータ〕

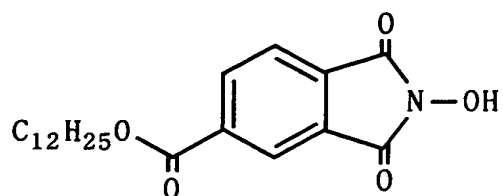
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.88 (t, 3H), 1.20-1.50 (m, 18H), 1.82 (m, 2H), 4.41 (t, 2H), 8.11 (dd, 1H), 8.58 (dd, 2H), 8.64 (dd, 2H)

【0241】

攪拌機、温度計及び滴下ロートを備えた500 ml フラスコに、4-ドデシルオキシカルボニル無水フタル酸100 g（277.43ミリモル）、ヒドロキシルアミン塩酸塩21.21 g（305.17ミリモル）、ピリジン250 gを入れ、窒素雰囲気下、室温にて30分攪拌し、さらにこれを90℃に加熱しながら3時間攪拌した。得られた反応液を純水3000 g中に、攪拌しながら30分かけて滴下したところ、4-ドデシルオキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミドの結晶が析出した。これをさらに1時間攪拌し、析出物を濾過して純水にて洗浄した。得られた濾過物をn-ヘキサン640 gと酢酸エチル160 gの混合溶媒中にて3時間攪拌洗浄し、このスラリー液を濾過し、n-ヘキサンにて洗浄した後、減圧下60℃で乾燥することで、目的物である4-ドデシルオキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミド90.88 g（242.04ミリモル）を白色粉末として得た。収率は、4-ドデシルオキシカルボニル無水フタル酸基準で87.2%であった。

[4-ドデシルオキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミドのスペクトルデータ]

【化 3 6】



$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 0.82 (t, 3H), 1.25-1.45 (m, 18H), 1.72 (m, 2H), 4.30 (t, 2H), 7.93 (dd, 1H), 8.15 (dd, 2H), 8.32 (dd, 2H), 10.93 (br. s, 1H)

【0 2 4 2】

#### 実施例 1

シクロヘキサン 5 ml (46 ミリモル)、二酸化窒素 0.75 ml、及び 4-ドデシルオキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミド 0.25 ミリモルの混合物を、空気雰囲気下 (1 気圧 = 0.1 MPa)、70°C で 15 時間攪拌した。その結果、ニトロシクロヘキサンが収率 40%、硝酸シクロヘキシルが収率 6% で得られた。

#### 比較例 1

4-ドデシルオキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミドに代えて N-ヒドロキシフタルイミド 0.25 ミリモルを用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。その結果、ニトロシクロヘキサンが収率 26%、硝酸シクロヘキシルが収率 6% で得られた。

【0 2 4 3】

#### 実施例 2

シクロヘキサン 4 ml (37 ミリモル)、4-ドデシルオキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミド 0.1 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.01 ミリモル及び酢酸マンガン (II) 0.001 ミリモルの混合物を、空気雰囲気下 (30

気圧 = 3 MPa)、100℃で12時間攪拌した。その結果、シクロヘキシルアルコールが0.05ミリモル、シクロヘキサノンが0.15ミリモル、アジピン酸が2.88ミリモル、グルタル酸が0.39ミリモル生成していた〔前記4成分の総生成量 = 3.47ミリモル、K/Aオイル（シクロヘキシルアルコール + シクロヘキサノン）の生成量 = 0.20ミリモル〕。

## 【0244】

## 比較例2

4-ドデシルオキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミドに代えてN-ヒドロキシフタルイミド0.1ミリモルを用いた以外は実施例2と同様の操作を行った。その結果、シクロヘキシルアルコールが0.06ミリモル、シクロヘキサノンが0.1ミリモル、アジピン酸が0.01ミリモル、グルタル酸が痕跡量生成していた（前記4成分の総生成量 = 0.17ミリモル、K/Aオイルの生成量 = 0.16ミリモル）。

## 【0245】

## 実施例3

シクロヘキサン4ml（37ミリモル）、4-ドデシルオキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミド0.1ミリモル、コバルト（II）アセチルアセトナト0.01ミリモル及び酢酸マンガン（II）0.001ミリモルの混合物を、空気雰囲気下（30気圧 = 3 MPa）、100℃で12時間攪拌した。その結果、シクロヘキシルアルコールが0.34ミリモル、シクロヘキサノンが1.28ミリモル、アジピン酸が0.27ミリモル、グルタル酸が0.13ミリモル生成していた（前記4成分の総生成量 = 2.02ミリモル、K/Aオイルの生成量 = 1.62ミリモル）。

## 【0246】

## 比較例3

4-ドデシルオキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミドに代えてN-ヒドロキシフタルイミド0.1ミリモルを用いた以外は実施例3と同様の操作を行った。その結果、シクロヘキシルアルコールが0.12ミリモル、シクロヘキサノンが0.10ミリモル、アジピン酸が0.03ミリモル、グルタル酸が0.0

1 ミリモル生成していた（前記 4 成分の総生成量 = 0. 2 6 ミリモル、K/A オイルの生成量 = 0. 2 2 ミリモル）。

## 【 0 2 4 7 】

## 実施例 4

シクロヘキサン 4 m l （3 7 ミリモル）、4 - ドデシルオキシカルボニル - N - ヒドロキシフタルイミド 0. 0 3 ミリモル、コバルト（II）アセチルアセトナト 0. 0 0 3 ミリモル及び酢酸マンガン（II）0. 0 0 0 3 ミリモルの混合物を、空気雰囲気下（1 0 気圧 = 1 M P a）、1 0 0 °C で 2 時間攪拌した。その結果、シクロヘキシルアルコールが 0. 2 7 ミリモル、シクロヘキサノンが 0. 5 6 ミリモル、アジピン酸が 0. 0 5 ミリモル、グルタル酸が 0. 0 2 ミリモル生成していた（前記 4 成分の総生成量 = 0. 9 0 ミリモル、K/A オイルの生成量 = 0. 8 3 ミリモル）。

## 【 0 2 4 8 】

## 比較例 4

4 - ドデシルオキシカルボニル - N - ヒドロキシフタルイミドに代えて N - ヒドロキシフタルイミド 0. 0 3 ミリモルを用いた以外は実施例 4 と同様の操作を行った。その結果、シクロヘキシルアルコールが 0. 1 8 ミリモル、シクロヘキサノンが 0. 1 5 ミリモル、アジピン酸が 0. 0 1 ミリモル、グルタル酸が 0. 0 1 ミリモル生成していた（前記 4 成分の総生成量 = 0. 3 5 ミリモル、K/A オイルの生成量 = 0. 3 3 ミリモル）。

## 【 0 2 4 9 】

## 実施例 5

シクロヘキサン 4 m l （3 7 ミリモル）、4 - ドデシルオキシカルボニル - N - ヒドロキシフタルイミド 0. 1 ミリモル、酢酸コバルト（II）0. 0 1 ミリモル及び酢酸マンガン（II）0. 0 0 1 ミリモルの混合物を、空気雰囲気下（3 0 気圧 = 3 M P a）、1 0 0 °C で 2 時間攪拌した。その結果、シクロヘキシルアルコールが 0. 2 8 ミリモル、シクロヘキサノンが 1. 3 8 ミリモル、アジピン酸が 0. 4 4 ミリモル、グルタル酸が 0. 0 8 ミリモル生成していた（前記 4 成分の総生成量 = 2. 1 8 ミリモル、K/A オイルの生成量 = 1. 6 6 ミリモル）。

## 【 0 2 5 0 】

## 実施例 6

シクロヘキサン 4 m l ( 3 7 ミリモル)、4 - ドデシルオキシカルボニル - N - ヒドロキシフタルイミド 0 . 1 ミリモル、コバルト ( II ) アセチルアセトナト 0 . 0 1 ミリモル及び酢酸マンガン ( II ) 0 . 0 0 1 ミリモルの混合物を、空気雰囲気下 ( 1 0 気圧 = 1 M P a )、1 0 0 ° C で 2 時間攪拌した。その結果、シクロヘキシルアルコールが 0 . 4 1 ミリモル、シクロヘキサノンが 1 . 5 6 ミリモル、アジピン酸が 0 . 1 0 ミリモル、グルタル酸が 0 . 0 6 ミリモル生成していた ( 前記 4 成分の総生成量 = 2 . 1 3 ミリモル、K / A オイルの生成量 = 1 . 9 7 ミリモル )。

## 【 0 2 5 1 】

## 実施例 7

シクロヘキサン 4 m l ( 3 7 ミリモル)、4 - ドデシルオキシカルボニル - N - ヒドロキシフタルイミド 0 . 1 ミリモル、コバルト ( II ) アセチルアセトナト 0 . 0 1 ミリモル、酢酸マンガン ( II ) 0 . 0 0 1 ミリモル及び二酸化窒素 0 . 0 6 ミリモルの混合物を、空気雰囲気下 ( 1 0 気圧 = 1 M P a )、8 0 ° C で 2 時間攪拌した。その結果、シクロヘキシルアルコールが 0 . 3 0 ミリモル、シクロヘキサノンが 0 . 6 5 ミリモル、アジピン酸が 0 . 1 0 ミリモル、グルタル酸が 0 . 0 9 ミリモル生成していた ( 前記 4 成分の総生成量 = 1 . 1 4 ミリモル、K / A オイルの生成量 = 0 . 9 5 ミリモル )。

## 【 0 2 5 2 】

## 実施例 8

シクロヘキサン 4 m l ( 3 7 ミリモル)、4 - ドデシルオキシカルボニル - N - ヒドロキシフタルイミド 0 . 0 3 ミリモル、コバルト ( II ) アセチルアセトナト 0 . 0 0 3 ミリモル及び酢酸マンガン ( II ) 0 . 0 0 0 3 ミリモルの混合物を、空気雰囲気下 ( 1 0 気圧 = 1 M P a )、1 0 0 ° C で 2 時間攪拌した。その結果、シクロヘキシルアルコールが 0 . 2 7 ミリモル、シクロヘキサノンが 0 . 5 6 ミリモル、アジピン酸が 0 . 0 5 ミリモル、グルタル酸が 0 . 0 2 ミリモル生成していた ( 前記 4 成分の総生成量 = 0 . 9 0 ミリモル、K / A オイルの生成量 =

0. 8 3 ミリモル)。

【0 2 5 3】

#### 実施例 9

2-オクタノール 2 4 ミリモル、4-ドデシルオキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミド 0. 1 ミリモル及び酢酸コバルト (II) 0. 0 0 5 ミリモルの混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧 = 0. 1 MP a)、7 0 °C で 3 時間攪拌した。その結果、2-オクタノンが 1. 5 2 ミリモル生成していた。

【0 2 5 4】

#### 実施例 1 0

トルエン 4 7 ミリモル、4-ドデシルオキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミド 0. 1 ミリモル及びコバルト (II) アセチルアセトナト 0. 0 1 ミリモルの混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧 = 0. 1 MP a)、1 0 0 °C で 6 時間攪拌した。その結果、安息香酸が 1. 4 4 ミリモル生成していた。

【0 2 5 5】

#### 実施例 1 1

n-ヘキサン 4 m l (3 1 ミリモル)、4-ドデシルオキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミド 0. 0 3 ミリモル、コバルト (II) アセチルアセトナト 0. 0 0 0 3 ミリモル及び酢酸マンガン (II) 0. 0 0 3 ミリモルの混合物を、空気雰囲気下 (1 0 気圧 = 1 MP a)、1 0 0 °C で 2 時間攪拌した。その結果、2-ヘキサノンが 0. 1 ミリモル、2-ヘキサノールが 0. 0 9 ミリモル、3-ヘキサノンが 0. 0 4 ミリモル、3-ヘキサノールが 0. 0 5 ミリモル生成していた。

【0 2 5 6】

#### 比較例 5

4-ドデシルオキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミドに代えて N-ヒドロキシフタルイミド 0. 0 3 ミリモルを用いた以外は実施例 1 1 と同様の操作を行ったところ、反応は進行しなかった。